

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

FTIR study of methanol decomposition on copper and gold catalysts for fuel cells

This is the author's manuscript

Original Citation:

Availability:

This version is available <http://hdl.handle.net/2318/112701> since

Publisher:

-

Terms of use:

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)



**5° Congresso Nazionale
del
Consorzio Interuniversitario Nazionale
“La Chimica per l’Ambiente”**

**TUNISI
26- 28 Giugno 2002**

Sponsored by:

 *Ministero degli Affari Esteri*
Ministero degli Affari Esteri
Direzione Generale per la Promozione
e la Cooperazione Cultura – Uff. V

 **AMBASCIATA D'ITALIA TUNISI**

Comitato Organizzatore

Prof. Pietro Tundo
Università Cà Foscari di Venezia

Prof. Angelo Albini
Università di Pavia

Prof. Achille Capiello
Università di Urbino

Prof. L. Palmisano
Università di Palermo

Prof. Ferruccio Trifirò
Università di Bologna

Segreteria Organizzativa

Dr.ssa Chiara Fiurucci
Università di Urbino

Sig. Monica Cici
Consorzio INCA

INDICE

PROGRAMMA SCIENTIFICO pag 19

PRESENTAZIONI ORALI pag. 29

O1 OLIVE-MILL WASTEWATER BIOTREATMENT AND EXOPOLYSACCHARIDE PRODUCTION pag. 31

Petrucchioli, M., Crognale, S.

Department of Agrobiological & Agrochemistry University of the Tuscia Viterbo

O2 HEAVY METALS BIOREMEDIATION FOR POLLUTED SOILS AND DUSTY WASTES pag. 33

Zecchini F. & F. Baldi

Consortium INCA, Unit of Research of Venezia, Laboratory of Environmental Microbiology

O3 BIOFILTRATION OF BENZENE VAPOURS IN GASEOUS STREAMS FROM SOIL-VENTING pag. 37

Mario Zilli, Alessandra Lodi, Adriana Del Borghi, Renzo Di Felice and Marco Del Borghi

Department of Chemical and Process Engineering "G.B. Bonino", Genoa University, Genoa

O4 INTEGRATED APPLICATION OF OXYGENASES AND OXIDASES FOR BIOTRANSFORMATION PROCESSES IN DIRECT MICELLAR SYSTEMS .. pag. 39

Fabrizio Briganti¹, Demetrio Randazzo¹, Andrea Scozzafava¹, Giovanni Giovannozzi Sermanni²

¹*Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Firenze*

²*Department of Agrobiological & Agrochemistry University of the Tuscia Viterbo*

O5 FERULIC ACID DEGRADATION IN ANAEROBIC CONDITIONS AND ACTIVITY OF A NEW COBALAM IN-DEPENDENT O-DEMETHYLATING ENZYME..... pag. 41

M.Aresta, I.Tommasi, M.Archinà

METEA Research Center and Department of Chemistry, University of Bari, Italy

O6 DUST ELIMINATION BY WET SCRUBBING FROM SOLID DRYING GASES pag. 43

Mostafa Maalmi¹, Abderrahim Bouziani, and Mohamed Tahiri²

1: Professor at Ecole Nationale de l'Industrie Minérale, Rabat, Morocco

2: Professor at Ecole Mohammedia d'Ingénieurs, Rabat, Morocco

O7 FTIR STUDY OF METHANOL DECOMPOSITION ON COPPER AND GOLD CATALYSTS FOR FUEL CELLS pag. 45

M. Manzoli, F. Boccuzzi and A. Chiorino

Department of I. F. M. Chemistry, University of Torino

O8 IMPROVEMENT OF TiO₂-BASED POWDERS THERMAL STABILITY: INFLUENCE ON DENOX CATALYTIC ACTIVITY pag. 47

S. Blasioli¹, E. Roncari², P.Pinasco², F. Trifirò¹

1) Department of Industrial and Materials Chemistry of University of Bologna

2) CNR ITERC-Faenza

O9 PHOTOCATALYTIC MATERIALS AND PROCESSES FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN LIQUID WASTES. PHYSICAL AND SURFACE CHEMICAL PROPERTIES OF DIFFERENT TiO_2 PHOTOCATALYSTS pag. 49
P. Davit, G. Martra, S. Coluccia
Dipartimento di Chimica IFM, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

O10 STUDY OF PHOTOCATALYTIC REACTIONS KINETICS IN A FIXED-BED ISOACTINIC REACTOR pag. 51
G. Battello, F. Grisafi, L. Rizzuti,
Department of Chemical Processes and Materials Engineering, University of Palermo

O11 METAL CATALYSED C-C BOND FORMING REACTIONS IN IONIC LIQUIDS pag. 53
 Maria Michela Dell'Anna^a, Vito Gallo^a, Piero Mastrorilli^a,
 Cosimo Francesco Nobile^{a,b}, Giuseppe Romanazzi^a, Gian Paolo Suranna^a
^a*Department of Civil and Environmental Engineering (D.I.C.A.) of Polytechnic of Bari-Chemical Section Chimica, Bari, Italy;* ^b *ICCOM - CNR (Institute of Chemical of Organometallic Compounds of CNR), Firenze.*

O12 POLLUTION REDUCTION IN TUNISIA : STATE OF THE ART AND PERSPECTIVES pag. 55
 W.Najjar, L. Ben Hamouda and A. Ghorbel.
Department of Chemistry, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire 1061 Tunis

O13 HIGHLY SELECTIVE MONO-N-METHYLATION OF PRIMARY AROMATIC AMINES WITH METHYLCARBONATES IN THE PRESENCE OF Y-FAUJASITES. EFFECT OF REACTION CONDITION pag. 57
M.Selva, P.Tundo
Department of Environmental Sciences, Univ. Ca' Foscari, Venezia

O14 SYNTHESIS OF 2 -D-BENZOLACTONES CATALYZED BY $\text{PD}(\text{OAc})_2/\text{DPPB}$ pag. 59
 G. Vasapollo, R. Ranieri, G. Ciccarella, G. Mele, A. Maffei
Consortium INCA – Venezia and Department of Engineering of Innovation, University of Lecce

O15 SUGAR ESTERS: A CLASS OF NON-IONIC BIODEGRADABLE SURFACTANTS PRODUCED BY ENZYMATIC WAY. PRELIMINARY RESULTS pag. 61
 P. Canepa, F. Cauglia, G. Milone
Dep. Chemistry and Industrial Chemistry University of Genova,

O16 CO_2 AS REAGENT FOR THE SYNTHESIS OF CARBONATES AND CARBAMATES CATALYZED BY SILICA-SUPPORTED GUANIDINES pag. 63
 Alessandro Barbarini, Chiara Bertolotti, Franca Bigi, Silvia Carloni, Raimondo Maggi,
 Alessandro Mazzacani, Giovanni Sartori, Raffaella Sartorio*
Department of Organic and Industrial Chemistry of University of Parma .

O17 TOXICITY OF OLIVE MILL WASTE WATERS AND THEIR FRACTIONS BEFORE AND AFTER CHEMICAL AND BIOLOGICAL TREATMENT pag. 65
 B. Di Blasio¹, A. Fiorentino², A. Gentili², M. Isidori², P. Monaco², A. Parrella²
¹ *Department of Environmental Sciences, Second University of Napoli, Caserta*
² *Department of Life Sciences, Second University of Napoli, Caserta*

O18 ENVIRONMENTAL PROTECTION BY SELF-PROPAGATING AND MECHANOCHEMICAL REACTION pag. 67
D. Carta, F.Delogu, R. Orrù, G. Cao
Department of Chemical Engineering and Materials, Center Interdepartment of Engineering and Environmental Sciences (CINSA), and Unit of Research of INCA, Cagliari
Laboratory of Cagliari del Consortium Interuniversity National "The Chemistry for the Environmental", Cagliari

O19 ULTRAFILTRATION-COMPLEXATION FOR SELECTIVE METAL ION REMOVAL FROM WASTE WATER OR FROM WASHING WATER OF CONTAMINATED SOIL pag. 69
Raffaele Molinari, Saverio Gallo, Pietro Argurio
Department of Chemical and Materials Engineering, University of Calabria

O20 ON THE SIMULATION OF HEAVY CLOUD DISPERSIONS pag. 71
E. Di Rienzo⁽¹⁾, M. Ciofalo⁽²⁾, F. Grisafi⁽¹⁾, A. Brucato⁽¹⁾
⁽¹⁾ *Department of Chemical Processes and Materials Engineering, University of Palermo*
⁽²⁾ *Department of Nuclear Engineering, University of Palermo*

O21 PHOTODEGRADATION OF 4-NITROPHENOL IN WATER IN THE PRESENCE OF POLYCRYSTALLINE TiO_2 SENSITIZED BY METAL-PHTHALOCYANINES AND METAL-PORPHYRINS pag. 73
 Giuseppe Mele¹, Roberta Del Sole¹, Giuseppe Vasapollo¹, Elisa García-López², Leonardo Palmisano², Mario Schiavello²
¹*Department of Engineering of Innovation, University of Lecce*
² *Department of Chemical Processes and Materials Engineering, University of Palermo*

O22 ENVIRONMENTAL PHOTOCHEMISTRY IN EGYPT: RESEARCH DIRECTIONS AT THE PHOTOENERGY CENTER OF AIN SHAMS UNIVERSITY pag. 75
 M.S.A. Abdel-Mottaleb
Photoenergy Center and Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, Egypt

O23 THE INTEGRATED MONITORING OF AN AREA AFFECTED BY AN INDUSTRIAL CONTAMINATION SOURCE pag. 77
Luciano Morselli, Michele Bartoli, Roberto Mezzogori, Fabrizio Passarini
University of Bologna, Dept. of Industrial Chemistry

O24 TRANSPORT OF CADMIUM THROUGH A NATURAL POROUS MEDIUM: INFLUENCE OF THE SOLID/LIQUID INTERFACE PROCESSES pag. 79
Annalisa Bianchi¹, Marco Petrangeli Papini¹, Philippe Behra², Mauro Majone¹ e Mario Beccari¹
¹*University of Rome "La Sapienza" – Department of Chemistry - Rome - Italy*
²*Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, Site de Ranguel : 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE Cedex 4 – France*

O25 DETERMINATION OF COPPER(II) COMPLEXATION CAPACITY OF NATURAL WATERS BY METAL ION SEPARATION ON A COMPLEXING RESIN, AND COMPARISON WITH OTHER METHODS pag. 83
Maria Pesavento, Raffaella Biesuz, Giancarla Alberti, Michela Sturini, Antonella Profumo
Dep. General Chemistry, University of Pavia (Italy).

O26 SOIL WASHING OF CONTAMINATED SOIL BY NATURAL HUMIC SUBSTANCES	pag. 85
<i>P. Conte and A. Piccolo</i> <i>Department of Sciences of Soil of Plant and of Environmental, Portici</i>	
O27 THE CATALYSIS OF ORGANIC COMPOUND OXIDATION IN ACQUEOUS SOLUTION CATALYSIS AND ENVIRONMENT	pag. 86
<i>A. Kherbeche</i> <i>University Sidi Mohammed Ben Abdellah, Superior School of Technology of Fès- Department of Process Genius, Laboratory of Catalysis and Environment, Fès -Morocco</i>	
O28 HIGHLIGHTS OF THE STATE OF ENVIRONMENT IN EGYPT WITH SPECIAL REFERENCE TO PRIORITY POLLUTANTS MONITORING PROGRAMME IN THE AREA OF SUEZ CANAL	pag. 87
<i>M. A. Tawfic</i> <i>Faculty of Agriculture, Suez Canal- University Ismailia Egypt</i>	
O29 RECOVER OF METAL IONS BY MEANS OF TWO KINDS OF LIQUID MEMBRANES: SUPPORTED LIQUID MEMBRANES (SLM) AND FIXED SITE MEMBRANES (FSM)	pag. 88
<i>A. Gherrou and H. Kerdjoudj</i> <i>USTHB, Laboratory of Hydrometallurgy and inorganic molecular, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Algiers</i>	
O30 FIRST YEAR MAIN RESULTS OF THE SEARCHES CARRIED OUT IN THE WITHIN OF THE NATIONAL ALIMENTARY AGRICULTURAL PLAN INCA	pag. 89
<i>G. Giovannozzi Sermanni,</i> <i>University of the Tuscia Viterbo (PAN coordinator)</i>	
O31 ATTIVITA' DEL LABORATORIO MICROINQUINANTI ORGANICI DEL CONSORZIO	pag. 91
<i>Stefano Raccanelli, Maurizio Favotto, Tiziano Scarpa e Mauro Campeol</i> <i>Interuniversity Consortium "Chemistry for Environment", Venice</i>	
POSTERS	pag. 93
P1 TIO₂ NANOPARTICLES: PREPARATION, CHARACTERISATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN LIQUID-SOLID SYSTEMS	pag. 95
<i>M. Addamo¹, V. Augugliaro¹, A. Di Paola¹, E. García-López¹, V. Loddo¹, G. Marci¹, R. Molinari², L. Palmisano¹, M. Schiavello¹</i> <i>¹Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, 90128, Palermo (PA), Italy</i> <i>²Dipartimento di Chimica ed Ingegneria dei Materiali, Università della Calabria, Via P. Bucci, 87030 Rende (CS), Italy</i>	
P2 DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A RESPIRATORY BASED PROTOCOL FOR MONITORING AND CONTROL OF CONTAMINATION LEVELS IN SOILS	pag. 97
<i>Federico Aulenta, Mauro Majone, Marco Petrangeli Papini, Cristian Sampaolesi & Mario Beccari</i> <i>Dp.to di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza", P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma</i>	

P3 ENVIRONMENTALLY FRIENDLY CATALYSIS FOR THE VALORISATION OF AGRO- INDUSTRIAL WASTES	pag. 99
<i>Enrico Mincione, Raffaele Saladino, Roberta Bernini, Veronica Neri, Manuela Cortese</i> <i>Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Via S. Camillo de Lellis s.n.c., 01100 Viterbo - Italy;</i> <i>e-mail: mincione@unitus.it; saladino@unitus.it</i>	
P4 PACKED BED BIOFILM REACTORS FOR THE ANAEROBIC DIGESTION OF OLIVE MILL WASTEWATERS	pag. 101
<i>Lorenzo Bertin, Fabio Fava, Leonardo Marchetti</i> <i>DICASM, Faculty of Engineering, University of Bologna, Bologna, Italy.</i>	
P5 AEROBIC BACTERIA OF OLIVE MILL WASTEWATER CAPABLE OF BIOCONVERTING MONOCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS (*).	pag. 103
<i>Lorenzo Bertin, Diana Di Gioia, Fabio Fava, Leonardo Marchetti</i> <i>DICASM, Faculty of Engineering, University of Bologna, Bologna, Italy</i>	
P6 STUDIES OF "BIOTREATABILITY" OF THE CONTAMINATED SOIL ACNA A5136B (*)	pag. 105
<i>Fabio Fava, Lorenzo Bertin, Leonardo Marchetti</i> <i>DICASM, Faculty of Engineering, University of Bologna, Bologna, Italy.</i>	
P7 FLUID-DYNAMIC MODELLING OF SUBMERGED "DENSE" JETS	pag. 107
<i>A. Cipollina, A. Bonfiglio, F. Grisafi, A. Brucato</i> <i>Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali</i> <i>Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo</i>	
P8 PRODUCTION AND MANAGEMENT STRATEGIES OF SPECIAL AND INDUSTRIAL WASTE IN SARDINIA (ITALY)	pag. 109
<i>R. Serra¹, A. Concas^{1,2}, G. Cao^{1,2}</i> <i>¹Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA), Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente" (INCA), P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy</i> <i>² Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente", c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu 1-09010 Uta, Cagliari, Italy</i>	
P9 POLLUTION CHARACTERIZATION AND REMEDIATION HYPOTHESIS OF A SITE CONTAMINATED BY MINING ACTIVITY.	pag. 111
<i>A. Concas⁽¹⁾, A. Cincotti⁽¹⁾, G. Delitala⁽²⁾, S. Soddu⁽²⁾, L. Fanfani⁽³⁾, G. Cao^{(1)*}</i> <i>1) Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Laboratorio di Cagliari del Consorzio Nazionale Interuniversitario "La chimica per l'Ambiente" e Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA), Piazza d'Armi, 09123 Cagliari, Italia. 2) Dipartimento di Ingegneria del Territorio (DIT), sezione di Geologia e Geofisica applicata, Piazza d'Armi, 09123 Cagliari, Italia. 3) Dipartimento di Scienze della Terra e CINSA, via Trentino 51, 09100 Cagliari, Italia.</i>	
P10 SIMULATION OF ALKALI METAL CATION TRANSPORT THROUGH A POLYMER-INCLUSION MEMBRANE WITH CALIXCROWN CARRIER ...	pag. 113
<i>A. Cincotti^{1,2} and G. Cao^{1,2,*}</i> <i>¹ Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA) Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" (INCA) P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy ²Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente" c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy</i>	

- P11 SELECTIVE HYDROGENATION OF a,b-UNSATURATED ALDEHYDES OVER Pt-BASED CATALYSTS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM WASTE MATERIALS pag. 115**
C.Crisafulli, S.Scirè, S.Minicò, M. Gabriele Campisi, L. Solarino.
 UdR INCA - Dip. Scienze Chimiche – Univ. di Catania–V.le A.Doria, 6 95125 Catania
- P12 ECOSUSTAINABLE SONOCHEMICAL PROCESSES WITH HETEROGENIZED CATALYTIC SYSTEMS PALLADIUM/OLIGOAMIDES pag. 117**
Giampietro CUM,* Pio FAMULARI, Raffaele GALLO and Agatino SPADARO
 Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali,
 Università di Messina - Salita Sperone, 31 I-98166 Messina (Italy)
- P13 FUNGAL DEGRADATION OF AROMATIC (MONO-, POLYCYCLIC AND ALOGENATED) HYDROCARBONS IN HEAVY METAL-CONTAMINATED SOILS pag. 119**
 D'Annibale, A., Quaratino, D., Ricci, M., Persi, L., Saladino, R., Federici, E., Giovanozzi Sermanni, G., Petruccioli, M.
 Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.
- P14 GOLD SUPPORTED CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF FINE CHEMICALS pag. 121**
 C. Milone, R. Ingoglia, M.L. Tropeano, G. Neri, S. Galvagno
 Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali, Università di Messina,
 Salita Sperone 31, 98166 Messina
 Email: galvagno@ingegneria.unime.it, fax: 090-391518.
- P15 CHEMICAL TREATMENT OF PHENOLYC CONSTITUENTS FROM OLIVE OIL MILL WASTE WATERS pag. 123**
 Benedetto Di Blasio^a, Antonio Fiorentino^b, Isidoro Garella^a, Alessandra Gentili^b, Rosa Iacovino^a, Marina Isidori^b Anna Messere^a, Pietro Monaco^b.
^a Dipartimento di Scienze Ambientali, Seconda Università degli studi di Napoli, Via Vivaldi 43, Caserta, Italy
^b Dipartimento di Scienze della Vita, seconda Università degli studi di Napoli, Via Vivaldi 43, Caserta, Italy
- P16 Cu/V/K CATALYST FOR THE COMBUSTION OF CARBON PARTICULATE. SOOT AND METAL PHASES CHARACTERISED BY HRTEM, XRD AND RAMAN SPECTROSCOPY. pag. 125**
¹E. Gianotti, ¹G. Gatti, ²L. Marchese, ³V. Palma, ³P. Ciambelli, ³P. Russo and ¹S. Coluccia
¹Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino, V. P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy.
²Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale “A. Avogadro”, C.so Borsalino 54, I-15100 Alessandria, Italy.
³Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare
- P17 DEVELOPMENT OF ADVANCED METHODS EMPLOYING REVERSED PHASE HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (RP-HPLC) FOR THE EVALUATION OF AEROBIC COMPOSTING PROCESSES OF AGRICULTURAL WASTES pag. 127**
Danilo Corradini¹, Stefano Grego², Enrico Mincione²
 Istituto di Metodologie Chimiche, CNR, Montelibretti (Rome) Italy; Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo, Italy

- P18 PHOTOCHEMICAL BEHAVIOUR OF SOME PESTICIDES pag. 131**
 F. Cermola, M. L. Graziano, M. R. Iesce, S. Montella
 Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università degli Studi di Napoli Federico II, Complesso Universitario di Monte Sant'Angelo, via Cinthia 80126 Napoli, Italy.
- P19 MATHEMATICAL MODELING OF ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBON FROM NATURAL SOURCES pag. 133**
N. Lai¹, A. Mameli^{2,3}, A. Cincotti^{1,3}, G. Cao^{1,2,3*}
¹CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy.
² Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA) Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale “La Chimica per l'Ambiente” (INCA) P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy
³Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale “La Chimica per l'Ambiente” c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy
- P20 DEGRADATION OF CERTAIN PHENOLIC COMPOUNDS PRESENT IN OLIVE MILL WASTEWATER BY MEANS OF MIXED MICROBIAL CULTURES pag. 135**
Antonio Lallai, Giampaolo Mura, Alessandro Orsini and Davide Congiu
 Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari Piazza d'Armi – 09123 Cagliari, Italy
 e-mail: lallai@gaba.dicm.unica.it
- P21 RICICLO DI BIOMASSE, SCARTI AGRICOLI E MATERIALI POLIMERICI ATTRAVERSO LA PIROLISI PER L'OTTENIMENTO DI CARBONI ATTIVI pag. 137**
 G.Montaudoa, E. Scamporrinoa, P. Mineo b, D. Vitalinib, C. Crisafullia, S. Sciréa, F. P. La Mantiac
 a) Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, V.le A. Doria 6, 95125 Catania
 b) ICTMP- CNR di Catania, V.le A. Doria, 6 - 95125 Catania
 c) Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università di Palermo, V.le delle Scienze, 90128 Palermo
- P22 RECOVERY OF ORANGE CENTRIFUGATION PULP IN ORDER TO CONTRIBUTE TO THE ENVIRONMENTAL SAFEGUARD pag. 139**
 F. Lanuzza*, M.M. Tripodo**, R.Coppolino***, G. Micali*, L. Circolo
 *Dipartimento di Studi su Risorse, Impresa, Ambiente e Metodologie Quantitative, Università di Messina (Italia)
 e-mail: francesco.lanuzza@unime.it
 ** Dipartimento di Chimica Organica e Biologica, Università di Messina (Italia)
 *** Dottorato di ricerca in T.E.P.P.S.A, Università di Messina (Italia)
- P23 GRASS SPECIES AS BIOACCUMULATORS OF METALS (Pb, Zn, Cu, Mn) IN THE URBAN ENVIRONMENT pag. 141**
 M. Di Veroli, C. Levato, C. Lillocci, D. Malizia, G. Meoni, G. Ortaggi
 University of Rome “La Sapienza” - Department of Chemistry
- P24 AN ALTERNATIVE METHOD TO MEASURE ATMOSPHERIC PAHS pag. 143**
V. LIBRANDO, G. PERRINI, M. TOMASELLO
 Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Catania

- P25 SIMULAZIONE DEL PROCESSO DI ASSORBIMENTO DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI DA PARTE DI MODELLI DI BIOMEMBRANE. pag. 145**
 Vito Librando, Francesco Castelli e Maria Grazia Sarpietro.
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, V.le A. Doria 6, 95125 Catania, Italia.
- P26 STUDI DI REATTIVITÀ SEQUENZIALE DEL BENZO[a]PIRENE E DEL BENZO[e]PIRENE PER MEZZO DI PROCESSI CHIMICI E BIOLOGICI. pag. 147**
 Vito Librando, Francesco Castelli, Maria Grazia Sarpietro
Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania, Italia
 Michele Aresta
Dipartimento di Chimica Università di Bari
- P27 EXTRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON FROM POLLUTED SOILS BY SUPERCRITICAL PHASES pag. 149**
 V. Librando(1), G. Trincali (1), D. A. P. Manigrassi (1-2), M. Aresta (2)
1 Università di Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale Doria, 6 95127 Catania, Italia
2 Università di Bari, Centro Metea, Via Ulpiani, Bari
- P28 REACTION PRODUCTS AND REACTION MECHANISM FOR ALPHA PINENE FROM OH-INITIATED OXIDATION OF BIOGENIC COMPOUNDS. pag. 151**
 V. Librando, G. Trincali
Chemistry Department of the University, Viale Andrea Doria, 6, I-95126, Catania, Italy.
 J. Hjorth
Commission of the European Communities, Joint Research Center, Environment Institute, I-21020 Ispra (VA), Italy.
 S. Coluccia
Chemistry Department IFM of the University, Via P. Giuria, 7, 10125 Torino, Italy
- P29 CARBONYLATION REACTIONS OF AMINOPHENOL CATALYSED BY Pd/C AND DPPB pag. 153**
 G. Vasapollo, L. Longo, G. Mele, G. Ciccarella, R. Ianne, V. Sgobba
Consorzio INCA-Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, University of Lecce, Via Arnesano 73100- Lecce.*
- P30 FENTON-TYPE SYSTEMS FOR TREATMENT OF WASTES CONTAINING CHLORINATED ORGANICS. pag. 155**
Giangiuseppe Lovecchio[≠] and Ruggero Curci*
Department of Chemistry, University of Bari, v. Amendola 173, I-70126 Bari, Italy
- P31 HETEROGENEOUS CYCLOCARBONYLATION REACTIONS OF ALLYLPHENOLS CATALYSED BY Pd/C-dppb pag. 159**
Annamaria Maffei^(a), Giuseppe Mele^(a), Giuseppe Ciccarella^(a), Giuseppe Vasapollo^(a), Carmelo Crisafulli^(b), Salvatore Scirè^(b), Franco La Mantia^(c)
^(a)*Consorzio INCA-Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, University of Lecce, via Arnesano 73100- Lecce* (Italy)*
^(b)*Dipartimento di Scienze Chimiche - University of Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania (Italy)*
^(c)*Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali - University of Palermo Viale delle Scienze, 90128 Palermo (Italy)*

- P32 DIMETHYLCARBONATE AN ECO-FRIENDLY SOLVENT IN CYCLOCARBONYLATION REACTIONS* pag. 161**
 G. Vasapollo, A. Maffei, G. Mele, G. Ciccarella, R. Ranieri
Consorzio INCA-Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, University of Lecce, via Arnesano 73100- Lecce
- P33 NATURAL ZEOLITES FOR LEAD REMOVAL pag. 163**
A. Mameli^{1,2}, A. Cincotti^{1,2*}, N. Lai³, S. Naitza⁴, M. Palomba⁵, R. Orrù^{1,2}, G. Cao^{1,2,3*}
¹*Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA) Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" (INCA) P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy* ²*Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente" c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy* ³*CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy* ⁴*Dip. di Geoingegneria e Tecnologie Ambientali, Università di Cagliari, P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy*
⁵*Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del CNR Università di Cagliari, P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy*
- P34 LACCASE-CATALYZED REMOVAL OF PHENOLICS IN OLIVE-MILL WASTEWATER AND IMPACT ON DURUM WHEAT GERMINABILITY pag. 165**
 R. Casa¹, A. D'Annibale², R. Marabottini², F. Pieruccetti¹, S.R. Stazi², G. Giovannozzi Sermanni², B. Lo Cascio¹
¹*Dipartimento di Produzione Vegetale Università della Tuscia Viterbo*
²*Dipartimento di Agrobiologia & Agrochimica Università della Tuscia Viterbo*
- P35 NAPHTALENESULPHONIC COMPOUNDS BIODEGRADATION PRELIMINARY TESTS pag. 167**
 Canepa P., Caglia F., G. Milone, Zappavigna B.
Dep. Chemistry and Industrial Chemistry, via Dodecaneso 31 (Genova, Italy)
- P36 DETECTION OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS IN SAMPLES COLLECTED FROM SEWAGE TREATMENT PLANTS pag. 169**
 Mirasoli Mara¹, Pasini Patrizia¹, Michelini Elisa¹, D'Ascenzo Giuseppe², Di Corcia Antonio², Gentili Alessandra², Sergi Manuel², Roda Aldo¹
¹*Department of Pharmaceutical Sciences, University of Bologna, Italy.*
²*Department of Chemistry, University "La Sapienza", Roma, Italy*
- P37 PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHOTOCATALYTIC MEMBRANES MADE BY CELLULOSE TRIACETATE FILLED WITH TiO pag. 171**
²Raffaele Molinari^{(a,c)*}, GianLuca Scicchitano^(a), Fabrizio Pirillo^(a), Enrico Drioli^(a,c), Vittorio Loddo^(b), Leonardo Palmisano^(b), Mario Schiavello^(b)
Department of Chemical and Materials Engineering, University of Calabria, via P. Bucci, I-87030 Rende (CS) - Italy. Ph. ++39-0984-492090; Fax ++39-0984-492058; E-mail: r.molinari@unical.it
Department of Chemical Engineering, Processes and Materials, University of Palermo, viale delle Scienze, I-90128 Palermo – Italy
Research Institute on Membrane and Modelling of Chemical Reactors, IRMERC-CNR, c/o University of Calabria, via P. Bucci, cubo 17/C, I-87030 Rende (CS) Italy.

- P38 INNOVATIVE AUTOMATIC SYSTEM FOR THE MULTIPARAMETRIC REMOTE MONITORING OF THE WATER QUALITY RESOURCES. LIFE PROJECT 99ENV/IT/000002 pag. 173**
S.M. Murgia, A. Poletti, R. Selvaggi
University of Perugia, Department of Chemistry, Via Elce di Sotto, 8 06123 Perugia-Italy
 P. Capocecera, E. Baldrati, R. Bruschi
ENEA, CR Casaccia – 00060 Roma-Italy
- P39 AQUEOUS BIPHASIC HYDROFORMYLATION CATALYSED BY PROTEIN RHODIUM COMPLEXES: AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY INDUSTRIAL PROCESS pag. 175**
C. Bertucci,^a C. Botteghi,^b M. Marchetti,^c S. Paganelli^b
^a *Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Bologna, via Belmeloro 6, I-40126 Bologna, Italy*
^b *Dipartimento di Chimica - Università Ca' Foscari di Venezia, Calle Larga Santa Marta 2137, I-30123 Venezia, Italy.*
^c *Istituto per l'Applicazione per le Tecniche Chimiche Avanzate ai Problemi Agrobiologici - CNR, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy.*
- P40 PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYL-ORANGE AND ORANGE II IN AQUEOUS SUSPENSION OF TITANIUM DIOXIDE UNDER SOLAR IRRADIATION pag. 177**
V. Augugliaro¹, C. Baiocchi², A. Bianco-Prevot², E. García-López¹, V. Loddo¹, G. Marci¹, L. Palmisano¹, E. Pramauro², M. Schiavello¹
¹ *Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, 90128, Palermo, Italy*
² *Dip. di Chimica Analitica, Università di Torino, via P. Giuria 5, 10125 Torino*
- P41 INTERACTION OF HUMIC ACIDS WITH THE MAJOR INORGANIC COMPONENTS OF NATURAL WATER pag. 179**
Alessandro De Robertis, Concetta De Stefano, Alberto Pettignano and Silvio Sammartano
Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica dell'Università di Messina, Salita Sperone 31 (S. Agata), I-98166 Messina, Italy
 Antonio Gianguzza and Santino Orecchio
Dipartimento di Chimica Inorganica dell'Università di Palermo, Viale delle Scienze I-90128, Palermo, Italy
- P42 SCREENING OF MICROBIAL STRAINS FOR LIPASE PRODUCTION ON OLIVE-MILL WASTEWATER pag. 181**
Petrucchioli, M., D'Annibale, A., Giovannozzi Sermanni, G.
Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.
- P43 CHEMICAL SPECIATION OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS IN SEAWATER pag. 183**
Claudia Foti^{a)}, Antonio Gianguzza^{b)}, Demetrio Milea^{a)}, Frank J. Millero^{c)}, Daniela Piazzese^{c)} and Silvio Sammartano^{a)}
^{a)} *Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina, Salita Sperone 31, 98166, Messina, Italy* ^{b)} *Dipartimento di Chimica Inorganica, Università di Palermo – Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy* ^{c)} *Department of Marine Chemistry, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, Miami, FL, USA*

- P44 ANALYTICAL METHODOLOGIES FOR THE EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN SEDIMENTS OF MARINE COASTAL MESSINA LAKES pag. 185**
 Concetta De Stefano^a, Antonio Gianguzza^b, Maria R. Mannino^b, Santino Orecchio^b and Daniela Piazzese^b
^a *Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina (ITALY)*
^b *Dipartimento di Chimica Inorganica e Analitica, Università di Palermo (ITALY)*
- P45 SYNTHESIS OF HEXOS-5-ULOSES FROM LACTOSE: NEW ACQUISITIONS# pag. 187**
Antonino Corsaro,^a Salvatore Fisichella,^a Venerando Pistarà^{a*} Giorgio Catelani,^b Felicia D'Andrea,^b Manuela Mariani^b
^a *Università di Catania, Dip. Scienze Chimiche, viale A. Doria 6, 95125 Catania*
^b *Università di Pisa, Dip. Chimica Bioorganica e Biofarm., via Bonanno 33, 56126 Pisa*
- P46 MONITORING AND IN VIVO ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF SURFACE WATER QUALITY IN UMBRIA AND TUSCANY, ITALY pag. 189**
S. M., Murgia, R., Selvaggi, G. Proietti, L. Poletti, *Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia-Italy*
- P47 DIOXIRANES OXIDATIONS IN GREEN CHEMISTRY pag. 191**
M. Rosaria Rella^z and Ruggero Curci*
Department of Chemistry, University of Bari, v. Amendola 173, I-70126 Bari, Italy
- P48 A SAFE AND MILD SYNTHESIS OF ORGANIC CARBONATES pag. 195**
Monica Orsini, Laura Palombi, Leucio Rossi, Mirella Verdecchia
Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali. Università degli Studi. Monteluco di Roio; I-67040 L'Aquila, ITALY.
- P49 OXIDATIVE DESTRUCTION OF CHLOROBENZENE ON Pt/ZSM5 catalystS pag. 197**
Salvatore Scirè, Simona Minicò, Carmelo Crisafulli, Vito Giuffrida
Dip. Scienze Chimiche, Univ. Catania, Viale A.Doria, 6 – 95125 Catania (Italy).
- P50 ARSENIC PROJECT IN MAREMMA (TUSCANY) pag. 199**
Nadia Marchettini, Maria Pia Picchi, Enzo Tiezzi
Department of Chemical and Biosystems Sciences, University of Siena Via della Diana, 2/A – 53100 Siena ITALIA
- P51 PHOTODEGRADATION OF FENTHION IN HOMOGENEOUS SOLUTION AND PHOTSENSITIZATION IN BIOLOGICAL MODEL SYSTEMS pag. 201**
G. Condorelli, R. Consoli, L.L. Costanzo, G. De Guidi, S. Torrisi and G. Ventimiglia
Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università, Viale A.Doria 6, Catania
e-mail gdeguidi@mbox.unict.it
- P52 THE SIX FLUX MODEL FOR THE MODELLING OF RADIANT FIELDS IN HETEROGENEOUS PHOTOREACTORS. pag. 203**
A. Brucato, F. Grisafi, G. Montante, L. Rizzuti, G. Vella
Department of Chemical Engineering
University of Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

- P53 PHOTOOXIDATION OF PHENOL IN PRESENCE OF TiO_2 AND GLUCOSE OXIDASE** pag. 205
Irene Vitali^{a*}, Andrea Maldotti^a, Alessandra Molinari^a, Giovanni Maria Mura^b, Maria Luisa Ganadu^b
^a *Dipartimento di Chimica, Centro di Studio su Fotoreattività e Catalisi del C.N.R., Università degli Studi di Ferrara, Via L.Borsari 46, 44100 Ferrara, Italia*
^b *Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Italia*
- P54 TOXICITY EVALUATION OF DRUGS IN AQUATIC SYSTEMS: PREDNISONE AND ITS PHOTOCHEMICAL DERIVATIVES** pag. 207
Marina DellaGreca,^a Antonio Fiorentino,^b Maria Rosaria Iesce,^a Marina Isidori,^b Angela Nardelli,^b Lucio Previtera^a and Armando Zarrelli^a
^a*Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università Federico II, Via Cynthia 4, I-80126 Napoli, Italy*
^b*Dipartimento di Scienze della Vita, II Università di Napoli, Via Vivaldi 43, I-81100 Caserta, Italy*
- P55 DETERMINAZIONE DI MODULATORI ENDOCRINI IN ACQUE AMBIENTALI MEDIANTE HPLC-MS/MS** pag. 209
S. Aquili, A. Bacaloni, I. De Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino, S. Materazzi.
Dip. di Chimica, Università degli studi di Roma "La Sapienza"
- P56 LEMNA MINOR COME INDICATORE DI TRACCE DI XENOESTROGENI IN ACQUE AMBIENTALI.** pag. 211
S. Aquili¹, R. Curini¹, G. D'Ascenzo¹, I. De Leva¹, A. Faberi¹, A. Laganà¹, G. Vinci²
¹ Dip. di Chimica, Università degli studi di Roma "La Sapienza"
² Dip. Di Controllo e Gestione delle Merci e del Loro Impatto sull'Ambiente, Università degli studi di Roma "La Sapienza"
- P57 BIOMONITORING HEAVY METALS BY AQUATIC PLANTS: A SYSTEMATIC STUDY OF COPPER UPTAKE.** pag. 213
S.Aquili, A.Faberi, I.De Leva, A.Laganà, S. Materazzi and G.D'Ascenzo
Dept. of Chemistry - University of Rome "La Sapienza"
p.le A.Moro, 5 - 00185 Rome - ITALY
- P58 ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF DEGRADING BACTERIA FROM CONTAMINATED SITE** pag. 215
Ronco I., E.Galli
Dipartimento di Genetica e Biologia dei Microrganismi, Università degli studi di Milano, via Celoria 26 - 20133 Milano, Italy
- P59 L'IMPORTANZA DELLA CHIMICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE SECHE E UMIDE NELLO STUDIO DELLA VULNERABILITA' DEL SUOLO E DELLA VEGETAZIONE** pag. 217
^aMangani F., ^aMancinelli V., ^aMeliffi S.
^bMorselli L., ^bBernardi E.
^a*University of Urbino – Facoltà di Scienze Ambientali*
Via Crocicchia – 61029 Urbino, Italy
Tel. 0722/304265 Fax 0722/304265 E-mail: film@uniurb.it
^b*University of Bologna – Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali*
Viale Risorgimento 4 – 40136 Bologna, Italy
Tel. 051/2093668 Fax 051/2093645 E-mail: morselli@ms.fci.unibo.it

- P60 VEHICLE EMISSIONS, URBAN AIR QUALITY AND CURRENT ITALIAN LEGISLATION : THE CASE OF MESSINA AS A "DIFFERENT" CITY? –VI** pag. 219
Agatino Casale, Graziella Zona
Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina, Salita Sperone 31, I-98166 S.Agata di Messina, Italy
Salvatore Ipsale
Divisione inquinamento atmosferico della Provincia Regionale di Messina, via Don Orione 26, 98122 Messina, Italy
Giuseppe Trimarchi
Dipartimento di Statistica, Università di Messina, via dei Verdi, 98122 Messina, Italy
- P61 SUPERCRITICAL CO_2 AS A REACTION SOLVENT** pag. 221
Maurizio Selva, Pietro Tundo, Alvise Perosa, Alessandro Loris
Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università Ca' Foscari
Calle Larga S. Marta, 2137, 30123 Venezia, e-mail: selva@unive.it, tundop@unive.it
- P62 MEASUREMENTS OF THE ACID STRENGTH OF SOLID ACID CATALYSTS** pag. 223
N. C. Marziano, L. Ronchin, O. Tonon[#] and C. Tortato
University of Venice, Dorsoduro 2137 30123 Venezia
[#]*Interuniversity Consortium Chemistry for the Environment (INCA)*
- P63 ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY SOLID ACID CATALYSTS** pag. 225
N. C. Marziano, L. Ronchin, O. Tonon[#] and C. Tortato
University of Venice, Dorsoduro 2137 30123 Venezia
[#]*Interuniversity Consortium Chemistry for the Environment (INCA)*
- P64 THE AQUEOUS ENVIRONMENTAL PHOTOCHEMISTRY OF IRON OXIDES** pag. 227
Davide Vione, Valter Maurino, Ezio Pelizzetti, Claudio Minero
Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino
www.environmentalchemistry.unito.it Tel. +39-011-6707632;
e-mail: claudio.minero@unito.it
- P65 PHENOL NITRATION PROCESSES IN AQUEOUS SOLUTION** pag. 228
Davide Vione, Valter Maurino, Ezio Pelizzetti, Claudio Minero
Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino
www.environmentalchemistry.unito.it Tel. +39-011-6707632; e-mail: claudio.minero@unito.it
- P66 ON THE MECHANISM OF THE CATALYTIC MULTIPHASE REDUCTION IN THE PRESENCE OF SUPPORTED PHASE TRANSFER AGENTS.** pag. 231
Pietro Tundo, Alvise Perosa
INCA, UdR Venezia 1, Dipartimento di Scienze Ambientali
Università Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia
- P67 LA RIDUZIONE MULTIFASICA CATALIZZATA DA NICKEL-RANEY** pag. 233
Pietro Tundo, Alvise Perosa, Sergei Zinovyev
INCA, UdR Venezia 1, Dipartimento di Scienze Ambientali
Università Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia

- P68 CLEAN SYNTHESIS IN WATER: THREE COMPONENT SYNTHESIS OF TETRACYANOCYCLOPROPANES pag. 235**
 Franca Bigi, Catia Gallani, Raimondo Maggi, Giovanni Sartori
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università di Parma
Parco Area delle Scienze, 17A – 43100 Parma – Italy
- P69 MEMBRANE BIO-REACTOR (MBR) APPLICATION FOR WASTEWATER RECLAMATION AND REUSE pag. 237**
 Cecchi Franco*, Bolzonella David*, Innocenti Laura**, Pavan Paolo**
 **Department of Science and Technology, University of Verona. Strada Le Grazie, 15, I-37134 Verona, Italy*
 ***Department of Environmental Sciences, University of Venice, Dorsoduro, 2137, I-30123 Venice, Italy*
- P70 ENVIRONMENTAL CHARACTERIZATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON POSSIBLE REMEDIATION TECHNIQUE OF METAL CONTAMINATION FROM ABANDONED MINING SITES. pag. 239**
 Concas^{1,2}, A. Cincotti^{1,2}, G. Cao^{1,2}.
¹ *Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA), e Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale “la Chimica per l'Ambiente” (INCA), P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy*
² *Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale “la Chimica per l'Ambiente”, c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy*
- P71 OLIVE-MILL WASTEWATER TREATMENT BY ARTHROBACTER SPP STRAINS pag. 241**
 Marabottini, R., D'Annibale, A., Ricci, M., Stazi, S.R., Giovannozzi Sermanni, G.
Dipartimento di Agrobiologia & Agrochimica Università degli Studi della Tuscia Viterbo
- P72 MODELIZATION OF THE SEMI-DRY PROCESS FOR HCL REMOVAL FROM FLUE GAS USING CALCIUM HYDROXIDE SUSPENSIONS pag. 243**
 Giampaolo Mura and Antonio Lallai
Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari
Piazza d'Armi 09123 Cagliari, Tel.:070/675.5051, Fax: 070/675.5067 e-mail: mura@dicm.unica.it and lallai@dicm.unica.it
- P73 DEVELOPMENT OF NEW PROTOCOLS IN ENVIRONMENTAL AND FOOD CHEMISTRY ASSESSMENTS pag. 245**
 R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, A. Procopio, G. Sindona, A. Tagarelli
Department of Chemistry, University of Calabria, Ponte P. Bucci Cubo 15/C, 87030 Arcavacata di Rende (CS) – ITALY
- P74 CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROTOCOLS FOR THE DISPOSAL AND POSSIBLE UPGRADING OF PHENOLIC COMPONENTS OF OLIVE OIL MILL WASTE-WATERS pag. 247**
 Flavio Cermola¹, Marina Della Greca¹, Maria Liliana Graziano¹, Maria Rosaria Iesce¹, Gabriele Pinto², Antonino Pollio², Lucio Previtera¹ and Fabio Temussi¹.
¹*Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università Federico II di Napoli, Via Cynthia 4, I-80126 Napoli, Italia*
²*Dipartimento di Biologia Vegetale, Università Federico II di Napoli, Via Foria 223, I-80139 Napoli, Italia*

- P75 SPIN-ECO: SUSTAINABILITY EVALUATED IN SIENA PROVINCE BY MEANS OF ECODYNAMIC INDICATORS pag. 249**
 Enzo Tiezzi, Nadia Marchettini, Fabiana Mapelli
Department of Chemical and Biosystems Sciences, University of Siena
Via della Diana 2/A, 53100 Siena, Italy
- P76 DETERMINATION OF CARBOXYLATED METABOLITES OF AROMATIC ANIONIC AND NONIONIC SURFACTANTS IN AMBIENT WATERS BY LC-ESI-MS. pag. 251**
 Antonio Di Corcia, Manuela Nazzari, Roberto Samperi
Dipartimento di Chimica, Università “La Sapienza”, Piazza Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy
- P77 MOLECULAR CHARACTERIZATION OF THE WATER SOLUBLE ORGANIC COMPOUNDS IN FOG WATER BY ESI-MS/MS pag. 253**
 A.Cappiello¹, E. De Simoni¹, C. Fiorucci¹, F. Mangani¹, P. Palma¹, H. Trufelli¹
 S. Decesari², M.C. Facchini², S. Fuzzi² ^B tel:+3907224164 fax:+3907222754 e-mail: h.trufelli@uniurb.it
¹*Istituto di Scienze Chimiche “F. Bruner”, Università di Urbino, Urbino, Italy*
²*Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, C. N. R., Bologna, Italy*
- P78 THAUERA AROMATICA K172 CAN UTILIZE FERULIC AND VERATRIC ACID AS A SOLE SOURCE OF CARBON IN LIQUID CULTURE AND IN ANAEROBIC CONDITION. pag. 255**
 Michele Aresta, Immacolata Tommasi, M. Narracci, A. De Vincentis
METEA Research Center and Department of Chemistry, University of Bari, Campus Universitario, 70126 Bari, Italy.
- P79 DEGRADATION OF PHENOLIC COMPOUNDS BY THAUERA AROMATICA: BIOTECHNOLOGICAL APPLICATION AND SYNTHESIS OF BIO-MIMETIC COMPLEXES. pag. 257**
 M. Aresta, I. Tommasi *, M. Narracci, A. Dibenedetto
METEA Research Center and Department of Chemistry, University of Bari, Italy.
- P80 DETECTION OF DEFECTED OLIVE OIL USING A MOS ELECTRONIC NOSE pag. 259**
 Stefano Raccanelli, Ivano Battaglia[®], Giovanni Cristofanilli[®], Enrico Dalcanale[®], Maria Bonadonna[®].
Consorzio INCA, Marghera (VE); [®]Lab Service Analytica - Anzola Emilia (BO);
[®]*Università degli Studi di Parma, Dip. di Chimica Organica ed Industriale, Parma*

PROGRAMMA SCIENTIFICO

Ore 08,00 Registrazione dei partecipanti

Ore 08,30 **APERTURA DEI LAVORI**

Interventi di: Prof. P. Tundo
Presidente del Consorzio Interuniversitario Nazionale “La Chimica per l'Ambiente”
 Dr. Armando Sanguini,
Ambasciatore d'Italia a Tunisi
 Prof. A. Ghorbel
Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences de Tunis

Area 1: Tecnologie biologiche enzimatiche e biomimetiche per le sintesi ecosostenibili e la decontaminazione ambientale.

Chairman : Prof. A. Scozzafava

Ore 9,00 **OLIVE-MILL WASTEWATER BIOTREATMENT AND EXOPOLYSACCHARIDE PRODUCTION**
Petrucchioli, M., Crognale, S.
Department of Agrobiology & Agrochemistry University of the Tuscia Viterbo

Ore 09,20 **HEAVY METALS BIOREMEDIATION FOR POLLUTED SOILS AND DUSTY WASTES**
Zecchini F. & F. Baldi
Consortium INCA, Unit of Research of Venezia, Laboratory of Environmental Microbiology

Ore 09,40 **BIOFILTRATION OF BENZENE VAPOURS IN GASEOUS STREAMS FROM SOIL-VENTING**
Mario Zilli, Alessandra Lodi, Adriana Del Borghi, Renzo Di Felice and Marco Del Borghi
Department of Chemical and Process Engineering “G.B. Bonino”, Genoa University, Genoa

Ore 10,00 **INTEGRATED APPLICATION OF OXYGENASES AND OXIDASES FOR BIOTRANSFORMATION PROCESSES IN DIRECT MICELLAR SYSTEMS**
 Fabrizio Briganti¹, Demetrio Randazzo¹, Andrea Scozzafava¹, Giovanni Giovannozzi Sermanni²
¹*Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Firenze*
²*Department of Agrobiology & Agrochemistry University of the Tuscia Viterbo*

Ore 10,20 Coffee break

Ore 10,40 **FERULIC ACID DEGRADATION IN ANAEROBIC CONDITIONS AND ACTIVITY OF A NEW COBALAM IN-DEPENDENT O-DEMETHYLATING ENZYME**
M.Aresta, I.Tommasi, M.Archinà
METEA Research Center and Department of Chemistry, University of Bari, Italy

Ore 11,00 **DUST ELIMINATION BY WET SCRUBBING FROM SOLID DRYING GASES**
Mostafa Maalmi¹, Abderrahim Bouziani, and Mohamed Tahiri²
1: Professor at Ecole Nationale de l'Industrie Minérale, Rabat, Morocco
2: Professor at Ecole Mohammedia d'Ingénieurs, Rabat, Morocco

Ore 11,30 **Sessione Poster**

Ore 12,30 Colazione di lavoro

Area 2: Catalisi eterogenea per le sintesi ecosostenibili e la decontaminazione ambientale.

Chairman : Prof. A. Ghorbel

Ore 14,30 **FTIR STUDY OF METHANOL DECOMPOSITION ON COPPER AND GOLD CATALYSTS FOR FUEL CELLS**
M. Manzoli, F. Boccuzzi and A. Chiorino
Department of I. F. M. Chemistry, University of Torino

Ore 14,50 **IMPROVEMENT OF TIO₂-BASED POWDERS THERMAL STABILITY: INFLUENCE ON DENOX CATALYTIC ACTIVITY**
S. Blasioli¹⁾, E. Roncari²⁾, P.Pinasco²⁾, F. Trifirò¹⁾
Department of Industrial and Materials Chemistry of University of Bologna
CNR ITERC-Faenza

Ore 15,10 **PHOTOCATALYTIC MATERIALS AND PROCESSES FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN LIQUID WASTES. PHYSICAL AND SURFACE CHEMICAL PROPERTIES OF DIFFERENT TIO₂ PHOTOCATALYSTS**
P. Davit, G. Martra, S. Coluccia
Dipartimento di Chimica IFM, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

Ore 15,30 **STUDY OF PHOTOCATALYTIC REACTIONS KINETICS IN A FIXED-BED ISOACTINIC REACTOR**
G. Battello, F. Grisafi, L. Rizzuti,
Department of Chemical Processes and Materials Engineering, University of Palermo

Ore 15,50 **METAL CATALYSED C-C BOND FORMING REACTIONS IN IONIC LIQUIDS**
Maria Michela Dell'Anna^a, Vito Gallo^a, Piero Mastrorilli^a,
Cosimo Francesco Nobile^{a,b}, Giuseppe Romanazzi^a, Gian Paolo Suranna^a
^aDepartment of Civil and Environmental Engineering (D.I.C.A.) of Polytechnic of Bari- Chemical Section Chimica, Bari, Italy;^b ICCOM - CNR (Institute of Chemical of Organometallic Compoundsi of CNR) , Firenze.

Ore 16,10 **POLLUTION REDUCTION IN TUNISIA : STATE OF THE ART AND ERSPECTIVES**
W.Najjar, L. Ben Hamouda and A. Ghorbel.
Department of Chemistry , Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitarie 1061 Tunis

Ore 16,30 Coffee break

Area 3: Sintesi ecosostenibili (solventi, fotochimica, catalisi, riciclo e altre).

Chairman : Prof. R.Curci

Ore 16,50 **HIGHLY SELECTIVE MONO-N-METHYLATION OF PRIMARY AROMATIC AMINES WITH METHYLCARBONATES IN THE PRESENCE OF Y-FAUJASITES. EFFECT OF REACTION CONDITION**
M.Selva, P.Tundo
Department of Environmental Sciences, Univ. Ca' Foscari, Venezia

Ore 17,10 **SYNTHESIS OF 2 -D-BENZOLACTONES CATALYZED BY PD(OAC)₂/DPPB**
G. Vasapollo, R. Ranieri, G. Ciccarella, G. Mele, A. Maffei
Consortium INCA – Venezia and Department of Engineering of Innovation, University of Lecce

Ore 17,30 **SUGAR ESTERS: A CLASS OF NON-IONIC BIODEGRADABLE SURFACTANTS PRODUCED BY ENZYMATIC WAY. PRELIMINARY RESULTS**
P. Canepa, F. Cauglia, G. Milone
Dep. Chemistry and Industrial Chemistry University of Genova,

Ore 17,50 **CO₂ AS REAGENT FOR THE SYNTHESIS OF CARBONATES AND CARBAMATES CATALYZED BY SILICA-SUPPORTED GUANIDINES**
Alessandro Barbarini, Chiara Bertolotti, Franca Bigi, Silvia Carloni, Raimondo Maggi, Alessandro Mazzacani, Giovanni Sartori, Raffaella Sartorio*
Department of Organic and Industrial Chemistry of University of Parma

Ore 18,10 **TOXICITY OF OLIVE MILL WASTE WATERS AND THEIR FRACTIONS BEFORE AND AFTER CHEMICAL AND BIOLOGICAL TREATMENT**
B. Di Blasio¹, A. Fiorentino², A. Gentili², M. Isidori², P. Monaco², A. Parrella²
¹ Department of Environmental Sciences, Second University of Napoli, Caserta
² Department of Life Sciences, Second University of Napoli, Caserta

Area 4: Tecnologie di depurazione (membrane, sonochimica, fotocatalisi, elettrochimica e altre).

Chairman : Prof. L. Palmisano

- Ore 18,30 **ENVIRONMENTAL PROTECTION BY SELF-PROPAGATING AND MECHANOCHEMICAL REACTION**
D. Carta, F.Delogu, R. Orrù, G. Cao
Department of Chemical Engineering and Materials, Center Interdepartment of Engineering and Environmental Sciences (CINSA), and Unit of Research of INCA, Cagliari
Laboratory of Cagliari del Consortium Interuniversity National "The Chemistry for the Environmental", Cagliari
- Ore 18,50 **ULTRAFILTRATION-COMPLEXATION FOR SELECTIVE METAL ION REMOVAL FROM WASTE WATER OR FROM WASHING WATER OF CONTAMINATED SOIL**
Raffaele Molinari, Saverio Gallo, Pietro Argurio
Department of Chemical and Materials Engineering, University of Calabria
- Ore 19,10 **ON THE SIMULATION OF HEAVY CLOUD DISPERSIONS**
E. Di Rienzo⁽¹⁾, M. Ciofalo⁽²⁾, F. Grisafi⁽¹⁾, A. Brucato⁽¹⁾
⁽¹⁾ *Department of Chemical Processes and Materials Engineering, University of Palermo*
⁽²⁾ *Department of Nuclear Engineering, University of Palermo*
- Ore 19,30 **PHOTODEGRADATION OF 4-NITROPHENOL IN WATER IN THE PRESENCE OF POLYCRYSTALLINE TiO₂ SENSITIZED BY METAL-PHTHALOCYANINES AND METAL-PORPHYRINS**
 Giuseppe Mele¹, Roberta Del Sole¹, Giuseppe Vasapollo¹, Elisa García-López², Leonardo Palmisano², Mario Schiavello²
¹ *Department of Engineering of Innovation, University of Lecce*
² *Department of Chemical Processes and Materials Engineering, University of Palermo*
- Ore 19,50 **ENVIRONMENTAL PHOTOCHEMISTRY IN EGYPT: RESEARCH DIRECTIONS AT THE PHOTOENERGY CENTER OF AIN SHAMS UNIVERSITY**
 M.S.A. Abdel-Mottaleb
Photoenergy Center and Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, Egypt
- Ore 20,30 Cena
- Ore 21,30 **Assemblea generale del Consorzio**

AREA 5: Chimica degli ecosistemi (chimica del suolo, delle acque e dell'aria; impatto dei prodotti di sintesi sull'ambiente). AREA 6: Tecnologie innovative di monitoraggio.

Chairman : Prof. C. Minero

- Ore 09,00 **THE INTEGRATED MONITORING OF AN AREA AFFECTED BY AN INDUSTRIAL CONTAMINATION SOURCE**
Luciano Morselli, Michele Bartoli, Roberto Mezzogori, Fabrizio Passarini
University of Bologna, Dept. of Industrial Chemistry
- Ore 09,20 **TRANSPORT OF CADMIUM THROUGH A NATURAL POROUS MEDIUM: INFLUENCE OF THE SOLID/LIQUID INTERFACE PROCESSES**
Annalisa Bianchi¹, Marco Petrangeli Papini¹, Philippe Behra², Mauro Majone¹ e Mario Beccari¹
¹ *University of Rome "La Sapienza" – Department of Chemistry - Rome - Italy*
² *Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, Site de Rangueil : 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE Cedex 4 – France*
- Ore 09,40 **DETERMINATION OF COPPER(II) COMPLEXATION CAPACITY OF NATURAL WATERS BY METAL ION SEPARATION ON A COMPLEXING RESIN, AND COMPARISON WITH OTHER METHODS**
Maria Pesavento, Raffaella Biesuz, Giancarla Alberti, Michela Sturini, Antonella Profumo
 Dep. General Chemistry, University of Pavia (Italy).
- Ore 10,00 **SOIL WASHING OF CONTAMINATED SOIL BY NATURAL HUMIC SUBSTANCES**
 P. Conte and A. Piccolo
Department of Sciences of Soil of Plant and of Environmental, Portici
- Ore 10,40 Coffee break.
- Ore 11,00 **THE CATALYSIS OF ORGANIC COMPOUND OXIDATION IN ACQUEOUS SOLUTION CATALYSIS AND ENVIRONMENT**
 A. Kherbeche
University Sidi Mohammed Ben Abdellah, Superior School of Technology of Fès-Department of Process Genius, Laboratory of Catalysis and Environment, Fès - Morocco
- Ore 11,20 **HIGHLIGHTS OF THE STATE OF ENVIRONMENT IN EGYPT WITH SPECIAL REFERENCE TO PRIORITY POLLUTANTS MONITORING PROGRAMME IN THE AREA OF SUEZ CANAL**
 M. A. Tawfic
Faculty of Agriculture, Suez Canal- University Ismailia Egypt

Ore 11,40 **RECOVER OF METAL IONS BY MEANS OF TWO KINDS OF LIQUID MEMBRANES: SUPPORTED LIQUID MEMBRANES (SLM) AND FIXED SITE MEMBRANES (FSM)**
A. Gherrou and H. Kerdjoudj
USTHB, Laboratory of Hydrometallurgy and inorganic molecular, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Algiers

G. Borsalino
*European Commission – DG Research
 Environment and Sustainable Development, Bruxelles*

L. Palmisano
University of Palermo

Ore 12,00 **Sessione Poster**

Ore 20,00 Cena sociale con serata Tunisina

Ore 13,00 **Premiazione dei tre migliori poster**
Premiazione Tesi di Dottorato
Premiazione Tesi di laurea

Ore 13,30 Colazione di lavoro

Ore 15,00 **Workshop: Research Opportunities and Collaborations in the South-Mediterranean Area**

Participants:

A. Ghorbel
*Department of Chemistry , Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitarie
 1061 Tunis*

M. Maalmi
Ecole Nationale de l'Industrie Minérale, Rabat, Morocco

A. Gherrou
USTHB, Laboratory of Hydrometallurgy and inorganic molecular, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Algiers

M. A. Tawfic
Faculty of Agriculture, Suez Canal- University Ismailia Egypt ,

A. Kherbeche
*University Sidi Mohammed Ben Abdellah, Superior School of Technoloy of Fès-
 Department of Process Genius, Laboratory of Catalysis and Environment, Fès
 –Morocco*

M.S.A. Abdel-Mottaleb
*Photoenergy Center and Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams
 University, Egypt*

P.Tundo
President Consortium INCA

E. De Simone
Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca

SESSIONI PARALLELE

PIANO “AMBIENTE TERRESTRE: CHIMICA PER L’AMBIENTE”. Cluster 11-A L. 488/92

Chairmen: prof. C. Pedone, prof. M. Saviano, prof. L. Monsù Scolaro, Ing. M. Massulli (M.I.U.R.)

Ore 09,00 **INTRODUZIONE: ASPETTI GENERALI E VALUTAZIONI ECONOMICHE**
P. Tundo
University of Venice
E. Vianello
Consorzio I.N.C.A. – Administration

Ore 09,30 **PROGETTO 0 : “PIANO GENERALE DI POTENZIAMENTO DELLE STRUTTURE DEL CONSORZIO: ISTITUZIONE DI DUE NUOVI LABORATORI A NAPOLI E A PALERMO E AMPLIAMENTO DEI PREESISTENTI LABORATORI DI MARGHERA E CATANIA”.**
P. Tundo
University of Venice

Ore 9,50 **PROGETTO 1 : “RICICLO DI BIOMASSE, SCARTI AGRICOLI E MATERIALI POLIMERICI ATTRAVERSO LA PIROLISI, PER L’OTTENIMENTO DI CARBONI ATTIVI” .**
COORD. SCIENTIFICO PROF. F. P. LA MANTIA (UNIVERSITÀ DI PALERMO)
C. Crisafulli
University of Catania

PROGETTO SISIFO

Ore 09,00 **SITUAZIONE DELLE BONIFICHE DEL SITO ACNA DI CENGIO**
S. Leoni
Commissario ad Acta Ministero dell’Ambiente

Ore 09,30 **SVILUPPO ED EVOLUZIONE DEL PROGETTO SISIFO**
P. Canepa
University of Genoa (UdR Genova 1)

Ore 10,00 **INTERVENTI DELLE UDR OPERANTI NEL PROGETTO SISIFO**
- E. Galli (*UdR Milano 3*)
- F. Baldi (*UdR Venezia 5*)
- M. Del Broghi (*UdR Genova 2*)

Ore 10,30 Coffee break.

Ore 10,50 Riprendono gli interventi:
- F. Federici (*UdR Viterbo*)
- E. Pramauro (*UdR Torino*)
- A. Piccolo (*UdR Napoli*)
- O. Zerbinati (*UdR Alessandria*)
- G. Cao (*UdR Cagliari*)
- G. Martra (*UdR Torino 1*)

Ore 11,50 Intervengo inoltre:
- E. Mentasti (*UdR Torino*)
- R. Molinari (*UdR Cosenza*)
- F. Fava (*UdR Bologna*)
- M. Magone (*UdR Roma*)

PIANI DEL CONSORZIO

Ore 12,30 **FIRST YEAR MAIN RESULTS OF THE SEARCHES CARRIED OUT IN THE WITHIN OF THE NATIONAL ALIMENTARY AGRICULTURAL PLAN INCA**

Ore 10,30 Coffee break.

Ore 10,50 **PROGETTO 2 : “RECUPERO E SMALTIMENTO ECOCOMPATIBILE DEI REFLUI DELL’INDUSTRIA AGROALIMENTARE AL ALTO CONTENUTO FENOLICO MEDIANTE PROCESSI CHIMICI E BIOLOGICI”.**
L. Previtera
University “Federico II” of Napoli.

Ore 11,30 **PROGETTO 3: “RIMOZIONE DI INQUINANTI MEDIANTE PROCESSI A MEMBRANE E FOTOCATALITICI”.**
L. Rizzuti
Università di Palermo.

Ore 12,10 **PROGETTO 5 : “METODOLOGIE DI SINTESI A BASSO IMPATTO AMBIENTALE”.**
P. Tundo
(University of Venice)

Ore 13,00 Colazione di lavoro

Ore 14,30 **PROGETTO 6 : “BONIFICA DI SUOLI CONTAMINATI MEDIANTE UTILIZZO DI TECNOLOGIE IN-SITU ED EX-SITU”.**
M. Aresta
(University of Bari).

Ore 15,10 Conclusioni

Ore 17,00 Coffee break.

Ore 17,30 **Riunione del Consiglio Direttivo del Consorzio I.N.C.A.**

Ore 20,00 Cena

G. Giovannozzi Sermanni
University of the Tuscia Viterbo

Ore 13,00 Colazione di lavoro

Ore 14,30 **CHIMICA DELLE REAZIONI E DEI PROCESSI PULITI**
P. Tundo
University of Venice

CHIMICA DELL’AMBIENTE MARINO
E. Pelizzetti
University of Turin

CHIMICA DELL’ATMOSFERA URBANA
S. Coluccia
Univerisity of Turin

Ore 16,00 **LABORATORI DEL CONSORZIO**
intervengono:
- S. Raccanelli
- P. Canepa
- G. Cao
- G. Arena
- R. Caputo
- L. Rizzuti

Ore 17,00 Coffee break

**Escursione
giornata intera
a
Kairouan
e
Monastir**

***Presentazioni
Orali***

OLIVE-MILL WASTEWATER BIOTREATMENT AND EXOPOLYSACCHARIDE PRODUCTION

Petruccioli, M., Crognale, S.

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.

The manufacture of olive oil produces large amount of a dark-colored effluent. This olive-mill wastewater (OMW) is characterized by rather variable composition, presence of recalcitrant organic compounds (polyphenols, in particular) and high biochemical oxygen demand (up to ca. 150 g/l). Therefore, OMW represents a large-scale environmental problem in the Mediterranean area taking into account that only Italy, Spain, Greece and Tunisia produce more than 3×10^7 m³ of OMW per year. The conventional biological treatments are inadequate to treat OMW; therefore, a wide range of technological processes have been experimented. Some of them propose a reduction of polluting effect of OMW combined to the recovery and/or production of valuable products.

This communication reports on the biotreatment of OMW aimed to its valorization. The proposed process consists in both exopolysaccharide (EPS) production and reduction of OMW pollution by *Botryosphaeria rhodina* DABAC-P82, a strain previously selected for the ability to produce beta-glucan of potential applicative interest.

OMW used during the study was obtained from three phases extraction plants with low water consumption and, as a consequence, it had high pollution loads (80-90000 mg/l of COD; 5-6 g/l of polyphenols). For this reason, OMW was used both as such (AS) and diluted (1:2 and 1:3).

Surprisingly, *B. rhodina* DABAC-P82 grew well (13.0 g/l of fungal biomass) on OMW AS reaching the highest EPS production (13.4 g/l after 96 h of fermentation); the corresponding EPS yield (per unit of total sugars consumed) was of particular interest (ca. 44%) taking into account of substrate typology. On the contrary, the use of diluted OMW (1:2 and 1:3) led to lower EPS production (7.6 and 3.3 g/l, respectively), although fermentation times were shortened (72 and 48 h, respectively).

In order to improve EPS production, glucose (10 g/l) was added to the OMW; the positive effect of this addition increased with the increasing OMW dilution levels (from 7.6 a 11.3 g/l of EPS with OMW 1:2 and from 3.3 to 12.6 g/l with OMW 1:3).

When *B. rhodina* DABAC-P82 grew on OMW AS, also a significant reduction of pollution load was observed (50.0% of COD reduction). This reduction reached 90-95% when diluted OMW were used. During the biotreatment, also marked dephenolization was observed (65.4% of polyphenol reduction on OMW AS and 94% on diluted OMW), which appeared unrelated to fungal oxidase enzyme activities: no laccase, peroxidase and glucose oxidase activities were detected in the culture broth. Results on the possible role of EPS on polyphenol reduction will be reported.

BIOTRATTAMENTO DEI REFLUI OLEARI E PRODUZIONE DI ESOPOLISACCARIDI

Petruccioli, M., Crognale, S.

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.

Le acque di vegetazione (AV) delle olive, refluo dell'industria olearia, hanno composizione molto variabile, presenza di composti organici recalcitranti (polifenoli, in particolare) e elevati valori di BOD (superiori a 150 g/l). Conseguentemente, le AV rappresentano un problema ambientale per il bacino del Mediterraneo considerando che l'Italia, Spagna, Grecia e Tunisia producono da sole più di 3×10^7 m³ di AV per anno. E' noto che trattamenti biologici convenzionali sono inadeguati per la depurazione delle AV; conseguentemente, un'ampia gamma di processi tecnologici è stata sperimentata. Alcuni di questi propongono la riduzione del tasso inquinante delle AV combinata al recupero e/o alla produzione di prodotti di alto valore aggiunto.

La presente comunicazione riferisce riguardo alla messa a punto di un biotratamento finalizzato alla valorizzazione delle AV. Tale processo prevede, infatti, la produzione di esopolisaccaridi (EPS) e la contemporanea riduzione del potere inquinante del refluo impiegando *Botryosphaeria rhodina* DABAC-P82, un ceppo fungino selezionato per la capacità di produrre beta-glucani di potenziale interesse applicativo.

Le AV, provenienti da impianti di estrazione centrifughi a tre fasi e a ridotto consumo di acqua, erano piuttosto cariche (80-90000 mg/l di COD; 5-6 g/l di polifenoli); conseguentemente, nella sperimentazione sono state utilizzate oltre ad AV tal quali (TQ) anche AV diluite (1:2 e 1:3).

Sorprendentemente, *B. rhodina* DABAC-P82 cresceva bene (13,0 g/l di biomassa) su AV TQ raggiungendo le più alte produzioni di EPS (13,4 g/l dopo 96 ore di fermentazione) con rese, rispetto agli zuccheri totali consumati, elevate (circa il 44%) considerando il tipo di substrato. L'uso di AV diluite (1:2 e 1:3) portava a minori produzioni di EPS (7,6 e 3,3 g/l, rispettivamente), seppur accompagnate da una riduzione dei tempi di produzione (72 e 48 ore, rispettivamente).

L'aggiunta di glucosio (10 g/l) alle AV, allo scopo di aumentare la produzione di EPS, risultava efficace in funzione della diluizione delle AV: la produzione passava da 7,6 a 11,3 g/l in AV 1:2 e da 3,3 a 12,6 g/l in AV 1:3.

La crescita di *B. rhodina* DABAC-P82 su AV TQ portava anche ad un buon abbattimento del suo carico inquinante (50,0% di riduzione del COD). Nei casi in cui si utilizzavano AV diluite, casi meno interessanti dal punto di vista della produzione di EPS, si osservavano notevoli abbattimento del carico inquinante (fino al 90-95%).

Si osservava anche una forte azione defenolante (dal 65,4% di riduzione dei polifenoli totali su AV TQ al 94% su AV diluite) che non era da imputare, tuttavia, ad attività ossidasiche del fungo: laccasi, perossidasi e glucosio ossidasi non erano, infatti, presenti nel brodo culturale. Verranno, infine, riportati i risultati di uno studio attualmente in corso finalizzato alla comprensione del possibile ruolo dell'EPS nella defenolazione.

HEAVY METALS BIOREMEDIATION FOR POLLUTED SOILS AND DUSTY WASTES.

Zecchini F. & F. Baldi

Abstract

Our environmental microbiology laboratory is involved in the SISIFO project, a pilot project sponsored by Italian Environment Ministry, dealing with remediation of the former industrial site of ACNA, Cengio, Savona, Italy. Besides the different organic alogenated pollutants (chloro-benzenes and chloro-amminic pesticides), the soils of the area are polluted by heavy metals. Three of them show concentrations above limits enforced by law: mercury and arsenic (about five-fold higher), and copper (about two-fold higher). Unlike a variety of other pollutants, heavy metals cannot be degraded to lesser toxic compounds.

They are persistent and remain *in situ* until they are removed, their toxicity depends on the oxidation state, as the oxidized forms are generally more toxic. We are trying to develop convenient biological remediation methods as a valid alternative to chemical ones (i.e. electrolysis and leaching) for heavy metals polluted sites.

Mining sites are a valid source of bacteria and other microorganisms, which developed through the ages resistance to heavy metals by mean of detoxifying mechanisms. A major problem with the remediation of polluted soils is how to make metals available for microbial detoxifying pathways. So we focused on leaching soils with organic acids and then use biological separation/recovering methods, with strains or microbial communities, isolated in our laboratory, that can use the acid as a carbon source, followed by simple chemical treatments or biomagnetic separation. Analysis of heavy metals concentrations in the different phases are going to be performed. Our preliminary studies demonstrated that citric acid was a convenient leaching reagent. It seems that arsenic and copper can be leached out of the soil, as mercury extraction need to be deeply studied, electrolysis and other methods need to be reconsidered.

A ferric-reducing microbial community (SFBC, Siderite Forming Bacterial Community), isolated in our labs, ferments Fe(III)-citrate to acetic acid by producing an iron gel, followed by Fe(II)-carbonate (siderite) precipitation and remarkable co-precipitation of other metals.

A sulphide reducing microbial community (SRBC, Sulphate Reducing Bacterial Community) is capable of using Fe(III)-citrate and precipitate metal sulfides. Thus our aim is to co-precipitate heavy metals with iron in carbonated minerals (SFBC) or in sulphides (SRBC), so yielding a "clean" leachate that can be discarded and a sludge with reduced volume from which metals can be recovered in different ways.

SFBC is formed by at least three bacterial species among which *Klebsiella oxytoca* (Enterobacteriaceae), this community needs to be grown in absolute anaerobic conditions in order to form siderite and co-precipitating other heavy metals. SRBC is able to grow both on acetate and citrate, it is lesser sensible to oxygen concentration than SFBC and the sulphate reducing species seem to be spore-forming gram positive rods.

They resist at 80°C for ten minutes and are again capable of sulphate reduction once cultivated in appropriate conditions. Obviously sulphate reduction occurs only in strictly anaerobic conditions. Both SFBC and SRBC are able to grow in 50 mM citric acid leachate of ACNA polluted soil. SRBC can be propagated back from leachate to growth media, as all the species of SFBC seem to extinguish after growth in the leachate. The growth in leachate always consists in dark ifal-like clusters formation without homogeneous turbidity of the medium.

Optimization of leaching and growth conditions are now in progress. We are trying to leach with 1

M citric acid and testing growth of SRBC and SFBC in leachate with different dilutions of citrate, by balancing pH to 7.0-7.2 and adding complementary nutrients and growth co-factors. Our final goal is to project a biological remediation plant for heavy metals removal and recovery, in which SFBC and/or SRBC can be used in bioreactors. Optimization of reaction conditions and feasibility studies still need to be performed.

BIORISANAMENTO DI SUOLI E RIFIUTI PULVURULENTI INQUINATI DA METALLI PESANTI.

Zecchini F. & F. Baldi¹

Abstract

Il nostro laboratorio di microbiologia ambientale partecipa a SISIFO, un progetto pilota finanziato dal Ministero dell'Ambiente, riguardante la bonifica dell'ex area industriale dell'ACNA di Cengio (SV). Oltre a vari inquinanti organici alogenati (clorobenzeni e pesticidi clorurati e/o azotati), il suolo dell'area risulta inquinato da metalli pesanti. Tre di questi superano i limiti di legge: il mercurio e l'arsenico, che sono cinque volte oltre il limite, e il rame, solo due volte oltre il limite. Diversamente da altri inquinanti, i metalli pesanti non possono essere degradati con formazione di composti meno tossici. Sono persistenti e rimangono *in situ* fino alla loro rimozione, la loro tossicità dipende dallo stato d'ossidazione, in quanto le forme ossidate sono generalmente più tossiche. Stiamo cercando di sviluppare metodi di biorisanamento che si pongano come valida alternativa ai metodi chimici (ad es. elettrolisi e lisciviazione) per la bonifica dei siti contaminati da metalli pesanti. I siti minerari sono una buona sorgente di batteri ed altri microrganismi, che presentano resistenza ai metalli pesanti, avendo sviluppato, nel corso delle ere geologiche, dei meccanismi di detossificazione.

Uno dei maggiori problemi nel biorisanamento dei suoli inquinati da metalli pesanti, è quello di rendere disponibili i metalli per le vie metaboliche microbiche che portano alla detossificazione. Per questo motivo ci stiamo concentrando sull'uso della lisciviazione dei suoli con acidi organici, seguita da metodi biologici di rimozione e recupero dei metalli. Ciò mediante l'uso di ceppi o comunità microbiche isolati nel nostro laboratorio, capaci di usare l'acido come fonte di carbonio. Alla fine del processo il recupero dei metalli potrà essere effettuato con semplici trattamenti chimici o separazione biomagnetica. Il monitoraggio della variazione della concentrazione di metalli pesanti durante il processo è in fase di realizzazione.

Nostri studi preliminari hanno dimostrato che l'acido citrico è un lisciviante conveniente. Sembra capace di estrarre dal suolo buone percentuali di arsenico e rame, mentre sono necessari ulteriori studi per il mercurio, per il quale dovranno essere reconsiderati metodi come l'elettrolisi.

Una comunità microbica che riduce il ferro (III) (chiamata SFBC, Comunità Batterica Formante Siderite), isolata nei nostri laboratori, fermenta il ferro (III)-citrato ad acido acetico con formazione di un ferro-gel, che in seguito si trasforma e precipita come carbonato ferroso (siderite) con notevole co-precipitazione di altri metalli.

Una seconda comunità microbica (chiamata SRBC, Comunità di Batteri Solfato Riduttori) è capace di metabolizzare il ferro (III)-citrato e di precipitare i metalli come solfuri.

Il nostro obiettivo è quello di precipitare i metalli assieme al ferro in minerali carbonati (SFBC) o in solfuri (SRBC), ottenendo un lisciviato depurato che possa essere eliminato ed un fango precipitato di volume ridotto, dal quale i metalli possano essere recuperati facilmente.

La SFBC è formata da almeno tre specie batteriche, tra cui *Klebsiella oxytoca* (Enterobacteriaceae), questa comunità deve essere coltivata in condizioni di anaerobiosi assoluta se si vuole la formazione di siderite e la co-precipitazione dei metalli.

La SRBC è capace di crescita su acetato e citrato, è meno sensibile alla presenza dell'ossigeno della SFBC e le specie solfato-riducenti sembrano essere rappresentate da bacilli gram-positivi sporigeni. Resistono a 80°C per dieci minuti e sono nuovamente capaci di solfato-riduzione una volta ricoltivati in condizioni adeguate. Ovviamente la riduzione del solfato avviene solo in anaerobiosi assoluta.

Sia la SFBC che la SRBC sono capaci di crescere in un lisciviato del suolo dell'ACNA con acido citrico 50 mM, mentre la SRBC può essere nuovamente propagata in terreni di coltura appositi, le specie della SFBC sembrano estinguersi dopo la crescita in tale lisciviato. Questa consiste per entrambe le comunità nella formazione di agglomerati di tipo ifale-filamentoso, senza intorbidimento diffuso del terreno di coltura.

Attualmente sono in corso le prove di ottimizzazione della lisciviazione e delle condizioni di crescita. Stiamo utilizzando acido citrico 1 M per la lisciviazione e provando la crescita di SFBC e SRBC alle differenti diluizioni del lisciviato (citrato), tramite neutralizzazione del pH attorno a 7.0-7.2 ed aggiunta di nutrienti e co-fattori di crescita.

Il nostro obiettivo finale è quello di poter progettare un impianto di risanamento biologico per la rimozione ed il recupero dei metalli pesanti, nel quale SFBC e/o SRBC possano essere convenientemente usate in appositi bioreattori. Dovranno però essere effettuati studi di fattibilità e di ottimizzazione delle condizioni di reazione.

BIOFILTRATION OF BENZENE VAPOURS IN GASEOUS STREAMS FROM SOIL-VENTING

Mario Zilli, Alessandra Lodi, Adriana Del Borghi, Renzo Di Felice and Marco Del Borghi
Department of Chemical and Process Engineering "G.B. Bonino", Genoa University, Via Opera Pia 15, I – 16145, Genoa, Italy

Abstract

In order to evaluate the possibility to remove, by means of a biofiltration system, organic aromatic compounds present in a sample of soil withdrawn from the ACNA Firm of Cengio (SV), Italy, a preliminary study on the removal of benzene vapours from waste gas, by means of a laboratory-scale biofiltration column, was performed.

The choice of benzene, as model pollutant, is supported by the fact that all the compounds detected in the soil sample considered represent benzene derived compounds.

The continuously experimental tests were carried out using a 0.65 m long cylindrical column, made of glass, with an inner diameter of 0.05 m, filled with a filtration material, having a height of 0.50 m, consisting of a mixture of peat and glass beads (diameter of 5 mm) in a 4:1 volume ratio. The column was provided with sampling ports, located at different heights along the packing material, to follow the pollutant concentration in the air stream. The biofilter was inoculated with an adapted bacterial strain of *Pseudomonas* sp. NCIMB 9688 and the experiments were conducted at room temperature between 20 and 22°C.

The polluted gas was produced synthetically by injecting a laboratory air flow into a liquid benzene-containing cylinder. The air flow rate was controlled by a proper flow-meter. The desired benzene concentration in the influent gas was obtained by mixing the contaminated air stream with an adequate ambient air-flow rate, even it controlled by means of a flow-meter, and previously humidified by bubbling it in a water-containing cylinder. The waste gas was then conveyed at the bottom of the biofilter column.

During the experimental investigation, in order to evaluate the influence of both the benzene concentration in the gas to be treated and the specific gas velocity on the biofilter performance, three series of continuous experiments were performed varying either the benzene concentration in the inlet gas or the specific gas velocity, and then the gas residence time through the biofilter. The experiments were conducted at three different specific gas velocities, namely of 30.6, 61.2 and 122.4 m h⁻¹, corresponding to gas residence times of 60, 30 and 15 s, respectively and, for each specific gas velocity, at three different pollutant concentrations in the influent air stream, namely 10.0, 20.0 e 50.0 mg m⁻³.

Under all the operating conditions tested throughout the present study, benzene removal efficiencies of 100% were achieved. These results point out how biofiltration could represent an effective system for treating gaseous effluents polluted by benzene.

BIOFILTRAZIONE DI VAPORI DI BENZENE PER REFLUI DA SOIL-VENTING

Mario Zilli, Alessandra Lodi, Adriana Del Borghi, Renzo Di Felice and Marco Del Borghi
*Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo “G.B. Bonino”, Università degli Studi di Genova,
 Via Opera Pia 15 – 16145 Genova*

Riassunto

Allo scopo di valutare la possibilità di rimuovere, mediante un sistema di biofiltrazione composti organici aromatici presenti in un campione di suolo prelevato presso la Ditta ACNA di Cengio (SV), è stato svolto uno studio preliminare sulla rimozione di vapori di benzene da un effluente gassoso mediante una colonna di biofiltrazione in scala di laboratorio.

La scelta del benzene, quale inquinante di riferimento, è supportata dal fatto che tutti i componenti rilevati nel campione di suolo in esame rappresentano derivati del benzene.

Le prove sperimentali sono state realizzate in continuo impiegando una colonna cilindrica di vetro, avente un'altezza totale di 0.65 m ed un diametro interno di 0.05 m, riempita con un materiale filtrante, di altezza pari a 0.50 m, costituito da una miscela di torba e sfere di vetro (5 mm di diametro) in un rapporto di 4:1 v/v. La colonna era dotata di bocchette laterali, poste a diverse altezze lungo il materiale di riempimento, per il controllo della concentrazione dell'inquinante nella corrente gassosa. Il biofiltro è stato inoculato con una coltura batterica adattata di *Pseudomonas* sp. NCIMB 9688 e le prove sperimentali sono state condotte ad una temperatura ambiente compresa tra 20 e 22°C.

Il gas inquinato è stato prodotto artificialmente mediante insufflazione di un flusso di aria ambiente in un gorgogliatore contenente benzene in fase liquida. La portata di aria al gorgogliatore veniva regolata con apposito flussometro. La concentrazione desiderata di benzene in ingresso al reattore veniva ottenuta miscelando la corrente di gas contaminato con un'adeguata portata d'aria ambiente, anch'essa regolata mediante un flussometro, e preventivamente umidificata in un apposito gorgogliatore. Il flusso gassoso da trattare veniva quindi inviato alla base della colonna di biofiltrazione.

Nel corso dell'indagine sperimentale, allo scopo di valutare l'influenza esercitata dalla concentrazione di benzene nel gas da trattare e dalla velocità specifica del gas sulle prestazioni del biofiltro, sono state realizzate tre serie di prove in continuo variando sia la concentrazione di benzene nel gas in ingresso al biofiltro che la velocità specifica del gas, e quindi il tempo di residenza all'interno del biofiltro. Le prove sono state condotte a tre diverse velocità specifiche di gas, e cioè di 30.6, 61.2 e 122.4 m h⁻¹, corrispondenti a tempi di residenza del gas di 60, 30 e 15 sec. rispettivamente e, per ogni portata, a tre diverse concentrazioni di inquinante nella corrente gassosa in ingresso all'impianto, corrispondenti a 10.0, 20.0 e 50.0 mg m⁻³.

A tutte le condizioni operative adottate nel corso della sperimentazione, sono state ottenute efficienze di rimozione pari al 100%. Tali risultati evidenziano come la biofiltrazione possa rappresentare un valido sistema per il trattamento di effluenti gassosi contaminati da benzene.

INTEGRATED APPLICATION OF OXYGENASES AND OXIDASES FOR BIOTRANSFORMATION PROCESSES IN DIRECT MICELLAR SYSTEMS*

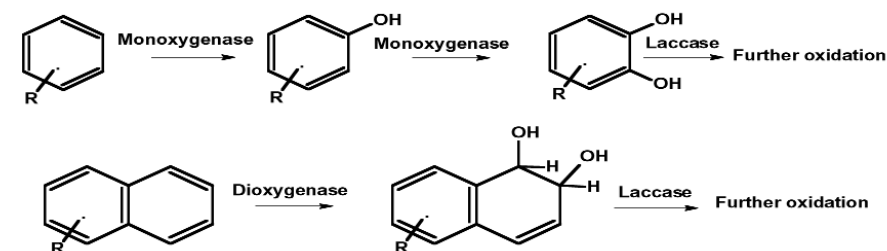
Fabrizio Briganti¹, Demetrio Randazzo¹, Andrea Scozzafava¹, Giovanni Giovannozzi Sermanni²

¹Laboratorio di Chimica Bioinorganica, Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze.

²Dipartimento di Agrobiologia ed Agrochimica, Università della Tuscia, Viterbo

The capabilities of natural or engineered microorganisms to bioconvert hydrocarbons, and particularly aromatics, are having remarkable biotechnological developments both in terms of environmental detoxification and production of fine chemicals. In aerobic biodegradation processes, bacterial oxygenases are able to catalyze the hydroxylation of a large variety of hydrocarbons but in a certain number of cases the resulting compounds are not degraded further. On the other hand fungal oxidases, such as laccases, in order to catalyze the oxidation of aromatic compounds require the presence of electron donating substituents on the ring; infact, if mediator molecules are not present, cannot attack unsubstituted aromatic hydrocarbons.

Based on these observations we are currently devising the combined application of bacterial oxygenases and fungal laccases for a faster biodegradation of a large variety of recalcitrant aromatic compounds. Aromatic substrates for oxygenases have frequently very low solubilities in water systems, therefore, in order to increase the reaction rates and optimize the product yields, it is necessary to devise systems with enhanced solubilities of hydrophobic compounds where the catalyzed reaction can still occur under optimal conditions. Recent studies from our laboratories have been focused on the build up and optimization of chemical “microreactors” where water insoluble aromatic substrates are dissolved in the oil “droplet” of the microemulsions and subsequently converted by bacterial cells stabilized in the continuous phase of “oil in water” microemulsions overexpressing enzymes involved in biodegradation processes.



We are currently characterizing the oxidation products and we are optimizing the entire biodegradation processes involving the aromatic compounds toluene, o-, m- and p-xylene, ethylbenzene, and naphthalene. These compounds are first transformed into the corresponding catechol derivatives by a bacterial mono-oxygenase then further oxidized by fungal laccases. Micellar systems composed by non-ionic surfactants like Triton X100 or Tween 60 and different amounts of oils such as methyl-oleate, ethyl-oleate, isopropyl-palmitate in water, allow to solubilize such starting compounds in the millimolar range without affecting the enzymatic activities. The conversion kinetics, monitored through HPLC and GC/MS analysis, show a several-fold increase in conversion rates with respect to using such substrates in suspension. The different factors which control the bioavailability of water-insoluble substrates in the micellar phases, indispensable for the design of an efficient chemical bioreactor, are currently under investigation.

Lavoro realizzato nell'ambito del progetto INCA Agroindustriale

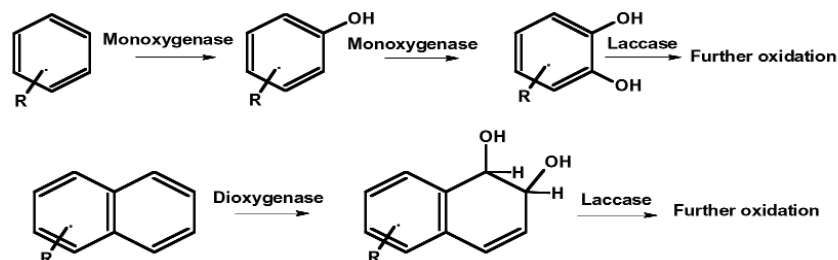
USO INTEGRATO IN SISTEMI A MICELLE DIRETTE DI OSSIGENASI E DIOSSIGENASI PER PROCESSI DI BIOTRASFORMAZIONE *

Fabrizio Briganti¹, Demetrio Randazzo¹, Andrea Scozzafava¹, Giovanni Giovannozzi Sermanni²

¹Laboratorio di Chimica Bioinorganica, Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze

²Dipartimento di Agrobiologia ed Agrochimica, Università della Tuscia, Viterbo

La capacità dei microrganismi naturali o ingegnerizzati di bioconvertire gli idrocarburi, in particolare quelli aromatici, è suscettibile di importanti sviluppi biotecnologici sia per quanto riguarda la detossificazione di siti contaminati che la produzione di intermedi ad alto valore aggiunto. Nei processi aerobici di biodegradazione le ossigenasi batteriche sono capaci di catalizzare l'idrossilazione di una grande varietà di idrocarburi ma in alcuni casi i composti derivati non sono ulteriormente attaccati. D'altra parte le ossidasi fungine, come le laccasi, allo scopo di catalizzare l'ossidazione dei composti aromatici, richiedono la presenza di sostituenti elettron attrattori; infatti, in assenza di mediatori, le laccasi non sono in grado di agire su idrocarburi aromatici non sostituiti. Sulla base delle considerazioni precedenti noi stiamo attualmente valutando la possibilità dell'applicazione combinata di ossigenasi batteriche e di ossidasi fungine per una più veloce biodegradazione di composti aromatici recalcitranti. I substrati aromatici delle ossigenasi hanno di frequente una scarsa solubilità in acqua. Allo scopo di aumentare le velocità di trasformazione e di ottimizzare la resa in prodotti è necessario pertanto sviluppare sistemi che migliorino la solubilità dell'idrocarburo ed al tempo stesso garantiscano che i microrganismi possano svilupparsi in condizioni ottimali. Recenti studi del nostro laboratorio si sono focalizzati sulla messa a punto di "microreattori" chimici in cui i substrati aromatici insolubili in acqua sono dissolti nelle microgocce di olio della microemulsione e convertiti quindi dalle cellule batteriche stabilizzate nella fase continua della microemulsione "olio in acqua".



Noi stiamo attualmente caratterizzando i prodotti di ossidazione ed ottimizzando l'intero processo nel caso di toluene, o-, m- e p-xilene, etilbenzene e naftalene. Questi composti sono dapprima trasformati nei corrispondenti catecoli da una monossigenasi batterica e quindi ulteriormente ossidati dalle laccasi fungine. Sistemi micellari ottenuti da surfattanti non ionici come il Triton X100 o il Tween 60 e quantità varie di olii quali il metil-oleato, l'etil-oleato, e l'isopropil-palmitato in acqua, consentono di solubilizzare i sopra menzionati idrocarburi in quantità millimolari senza alterare l'attività microbica. Le cinetiche di conversione, seguite mediante HPLC e analisi GC/MS, mostrano un notevole aumento nella velocità di conversione rispetto al sistema in cui i substrati sono in sospensione. Stiamo attualmente determinando i diversi fattori che controllano la biodisponibilità nelle fasi micellari dei substrati insolubili in acqua, fattori che è indispensabile conoscere per progettare bioreattori sempre più efficienti.

* Lavoro realizzato nell'ambito del progetto INCA Agroindustriale

FERULIC ACID DEGRADATION IN ANAEROBIC CONDITIONS AND ACTIVITY OF A NEW COBALAMIN-DEPENDENT O-DEMETHYLATING ENZYME.

M. Aresta, I. Tommasi *, M. Archinà.

METEA Research Center and Department of Chemistry, University of Bari, Italy.

The biological degradation of aromatic compounds normally requires aerobic conditions. Molecular oxygen is used for the hydroxylation of the substrate and for the oxidative cleavage of the aromatic ring. Despite aromatic compounds are present in anaerobic environments, anaerobic degradation processes are less known and their potential in pollutants abatement underestimated.

We have found that *Thauera aromatica* K172, a strain able to degrade phenol in anaerobic conditions using NO_3^- as electron acceptor, can also use ferulic acid or veratric acid as sole carbon source in liquid culture and in anaerobic conditions. We have also evidenced that, in order to metabolise methoxy-substituted phenolic compounds, *Thauera aromatica* requires the expression of an O-demethylating enzyme which use cobalamin as methyl acceptor. The demethylation process is the first step of degradation of ferulic acid that is converted into caffeic acid. The activity of the O-demethylating enzyme has been clearly evidenced in *in vitro* experiments.

The ferulic acid degradation pathway and the activity of the O-demethylating enzyme will be discussed.

DEGRADAZIONE DELL'ACIDO FERULICO IN CONDIZIONI ANAEROBICHE E CARATTERIZZAZIONE DELL'ATTIVITA' DI UN NUOVO ENZIMA O-DEMETILANTE.

M. Aresta, I. Tommasi *, M. Archinà.

METEA Research Center e Dipartimento di Chimica, Università di Bari.

La degradazione dei composti aromatici per via aerobica è stata approfonditamente studiata e prevede, in linea generale, nei primi steps, l'ossidazione del substrato e l'apertura dell'anello aromatico. I processi di degradazione anaerobica sono, invece, meno studiati nonostante la loro larga diffusione in tutti i comparti naturali in cui si realizzano condizioni anaerobiche (sedimenti, strati più profondi del suolo).

Noi abbiamo recentemente evidenziato che il ceppo batterico *Thauera aromatica* K172, che degrada il fenolo in condizioni anaerobiche usando NO_3^- come accettore di elettroni è in grado di degradare anche l'acido ferulico e veratrico usando tali substrati come unica fonte di carbonio in colture liquide.

Abbiamo anche evidenziato che la degradazione di tali substrati richiede l'espressione di un enzima O-demetilante che usa la cobalamina come accettore di gruppi metilici e abbiamo studiato, in esperimenti in vitro la demetilazione dell'acido ferulico ad acido caffeico.

Sarà presentato Il pathway di degradazione anaerobica dell'acido ferulico e l'attività dell'enzima O-demetilante.

DUST ELIMINATION BY WET SCRUBBING FROM SOLID DRYING GASES

Mostafa Maalmi¹, Abderrahim Bouziani, and Mohamed Tahiri²

1: *Professor at Ecole Nationale de l'Industrie Minérale, Rabat, Morocco*

2: *Professor at Ecole Mohammedia d'Ingénieurs, Rabat, Morocco*

The effluent gas from a phosphate rotary dryer contains a high concentration level of solid particles (dust) going into the atmosphere, even though it passes over a battery of cyclones to reduce its small particles content. The objective of this work is to study the possibility of reducing dust emissions by adding a wet scrubber column to the existing equipment.

For this purpose an experimental study has been conducted using a pilot wet scrubber column to treat the exiting gas from the cyclones battery. Various operating conditions (spray nozzles position, amount of water, gas temperature...) have been used in this experimental study to determine the optimal conditions. A reduction of up to 92% of dust emissions has been observed with the pilot scrubber.

For understanding the influence of the operating parameters on the scrubber efficiency a simple mathematical model was developed. This model describes the two main phenomena of the scrubbing process considered in this study, which are interception and inertia from the impaction of solid particles in an aerosol stream of water drops.

The theoretical scrubber efficiency results obtained by the mathematical model are compared to experimental data for different operating conditions. The model is used to simulate some experiments on the scrubber.

FTIR STUDY OF METHANOL DECOMPOSITION ON COPPER AND GOLD CATALYSTS FOR FUEL CELLS

M. Manzoli, F. Boccuzzi and A. Chiorino

Dipartimento di Chimica I. F. M. Università di Torino, via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

Nowadays, much attention is focused on fuel cells as a clean and efficient source of electrical power for both mobile and stationary applications. Fuel cells need hydrogen or hydrogen-rich feed gas as fuel. The catalytic production of hydrogen by decomposition of methanol at low temperature represents an attractive option.

Conventional low temperature Cu/ZnO based methanol synthesis catalysts perform poorly in methanol decomposition, while it has been reported that Cu/TiO₂, with the same Cu loading, is more active in the title reaction (1). Moreover, Au/TiO₂ shows a high catalytic activity in other low temperature reactions, as CO oxidation (2) and water gas shift (WGS) (3), and can be potentially active in methanol decomposition. We already studied the CO oxidation at room temperature on gold and copper catalysts dispersed on both ZnO and TiO₂ (4,5).

In this work, the adsorption and the reactivity of the involved molecules, as CO, H₂, H₂O, CO₂, methanol, will be discussed, on the basis of FTIR data, from 90 up to 673 K, on differently pre-treated copper and gold catalysts, both supported on titania, to clarify the decomposition reaction mechanism.

On both the metals CO is adsorbed on two kinds of copper and gold step sites. Hydrogen is dissociated on copper and gold step sites, leading to hydrogen atoms formation, spilling over to the supports. Water is molecularly and dissociatively adsorbed on the supports and on the metallic particles and, if present in the gas phase together with CO, it leads to the formation, already at 90 K, of hydrogen, formate and CO₂.

Only methoxy species are detected by heating the samples in methanol at room temperature. Formate species are observed by increasing the temperature up to 473 K. In the 473-573 K range, CO on metallic sites and CO₂ adsorbed on the support appear. At temperatures higher than 573 K almost all the methoxy and the formate species disappear, only hydrogen and CO₂ are present on the surface and in the gas phase. The role of the metals, of the support and of the interface between the two phases will be discussed.

References

- M. S. W. Vong, M. A. Yates, P. Reyes, A. Perryman and P. A. Sermon, "Catalysis: Theory to Practice", *Proc. 9th Int. Congr. Catal.* **2** (1988) 545.
- F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, and M. Haruta, *J. Catal.*, **202** (2001) 256.
- F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva and T. Tabakova, *J. Catal.*, **188** (1999) 176.
- F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 3625.
- F. Boccuzzi and A. Chiorino, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 3617.

IMPROVEMENT OF TiO₂-BASED POWDERS THERMAL STABILITY: INFLUENCE ON DENOX CATALYTIC ACTIVITY

S. Blasioli¹⁾, E. Roncari²⁾, P. Pinasco²⁾, F. Trifirò¹⁾

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna – viale Risorgimento, 4 – 40136 Bologna (Italy)

CNR IRTEC, via Granarolo, 64 – 48018 Faenza (Italy)

Sponsored by MILLENNIUM, Rueil Malmaison, FRANCE - Product Manager: C. Lehaut-Burnouf

TiO₂ anatase is widely used in heterogeneous catalysis as monolith catalyst support based on V₂O₅-WO₃. These catalysts are especially active in the NO_x abatement reaction (SCR process) from the combustion smokes from power plants and in the waste incineration plants.

The most used catalyst shape, in the SCR processes, is the honeycomb monolithic one obtained by the extrusion technique.

The biggest disadvantage of this technology is the activity and selectivity loss of the employed catalyst due to degradation phenomena at high temperature and/or with time: There may be a modification of the catalytic properties. This can lead to higher costs either for the substitution of the exhausted modules or for their removal; it can also and especially prevent development of new applications at high temperature. For this reason it is necessary to make the life time of the catalysts as long as possible, especially for high temperature applications.

The SiO₂ doping in the initial powders improves the structural and thermal properties of the sample. The surface area values are stabilised, the phase transition is slowed down, all of these data are in agreement with the average value of the anatase crystallite size. And so the catalytic activity is strongly stabilised.

The obtained results confirm the hypothesis about the mechanism how the SiO₂ gives rise to stabilising action inside the catalyst structure: SiO₂ is judiciously interposed between the TiO₂ anatase particles mechanically avoiding the sintering. The phase transition anatase/rutile can then be prevented.

Studies and characterisations made on these systems allowed to conclude that SiO₂ can act as an efficient morphologic and structural controller in the DeNO_x catalysts, preventing TiO₂ shrinkage.

MIGLIORAMENTO DELLA STABILITA' TERMICA DI POLVERI A BASE DI TiO_2 : INFLUENZA SULL'ATTIVITA' CATALITICA DENOX

S. Blasioli¹⁾, E. Roncari²⁾, P. Pinasco²⁾, F. Trifirò¹⁾

1) *Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna – viale Risorgimento, 4 – 40136 Bologna (Italy)*

2) *CNR IRTEC, via Granarolo, 64 – 48018 Faenza (Italy)*

Per conto di MILLENNIUM, Rueil Malmaison, FRANCE - Product Manager: C. Lehaut-Burnouf

Il TiO_2 anatase è largamente usato in catalisi eterogenea come supporto per i catalizzatori monolitici a base di $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ attivi nella reazione di abbattimento di NO_x dai fumi di combustione delle centrali termoelettriche e di impianti di incenerimento dei rifiuti. L'abbattimento consiste nella reazione di riduzione degli NO_x con NH_3 (processo SCR).

La forma del catalizzatore più utilizzata, nei processi SCR, è quella monolitica a nido d'ape ottenuta mediante la tecnica dell'estrusione. Il principale svantaggio di questa tecnologia è la perdita di attività e selettività del catalizzatore impiegato in seguito a fenomeni di degradazione che, con il tempo, ne modificano le proprietà catalitiche; ciò può determinare elevati costi sia per la sostituzione dei moduli esausti che per il loro smaltimento e limitare l'uso di questi catalizzatori in applicazioni industriali condotte ad alta temperatura. Per tale motivo è necessario rendere il tempo di vita del catalizzatore il più lungo possibile soprattutto per applicazioni ad alta temperatura.

L'introduzione della SiO_2 migliora le proprietà strutturali e termiche dei campioni dopo invecchiamento. I valori di area superficiale sono stabilizzati, la transizione di fase è rallentata, tutto ciò in accordo con il valore della dimensione media dei cristalliti di anatase.

L'analisi al SEM conferma i risultati dei raggi X: si osserva la comparsa dei cristalliti di rutilo immersi in una matrice costituita da piccoli agglomerati di particelle che la microanalisi identifica come SiO_2 ed eventuali agglomerati cristallini di TiO_2 anatase.

L'attività catalitica dopo invecchiamento risulta fortemente stabilizzata dalla presenza di SiO_2 .

I risultati ottenuti ci hanno permesso di formulare un'ipotesi circa il meccanismo mediante il quale la SiO_2 esplica la sua azione stabilizzante all'interno della struttura del catalizzatore: La SiO_2 si interpone tra le particelle di TiO_2 anatase *meccanicamente* impedendone la sinterizzazione. La transizione di fase anatase/rutilo potrebbe essere innescata dalla mobilità della struttura che sinterizza e come tale venire rallentata dalla presenza di SiO_2 .

La SiO_2 può, quindi, agire come un efficiente *promotore morfologico e strutturale* dei catalizzatori DeNO_x.

PHOTOCATALYTIC MATERIALS AND PROCESSES FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN LIQUID WASTES. PHYSICAL AND SURFACE CHEMICAL PROPERTIES OF DIFFERENT TiO_2 PHOTOCATALYSTS

P. Davit, G. Martra, S. Coluccia

*Dipartimento di Chimica IFM, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy
Tel: ++39-011-6707536; Fax: ++39-011-6707855; e-mail: patrizia.davit@unito.it*

Processes based on the photocatalytic activity of semiconductors powders irradiated with near-UV radiations represent a fast growing field of applied research, especially for the case of the oxidative degradation of organic contaminants in waste waters. The applicability of this process to water purification using TiO_2 as photocatalyst has been discussed recently and this method is already used on an experimental scale in small plants (less than 3000 people) in the USA. The photocatalytic process is based on the formation of very oxidizing species (such as OH^Σ radicals) on TiO_2 surface, due to the irradiation with UV light. These species are able to decompose organic substrates adsorbed from the wastes on the photocatalyst.

The physico-chemical properties of the catalyst play a fundamental role in determining the degradation speed, since they influence the speed of formation of the oxidizing radical species and the kind and the strength of the interaction between the catalyst surface and the pollutants and intermediates which are formed during the reaction. Different TiO_2 powders with different properties may then show different photocatalytic performance.

In the present work, a study of the structure and surface properties of different commercial TiO_2 powders (*Sachtleben Chemie* Hombikat UV 100, *Degussa* P25, *Degussa* P25 HSA, *Tokaido Chem* F-2, *Merck* TiO_2 -A and *Bayer* TiO_2 -R) was carried out. The specific surface area (SSA) of the catalysts was determined by the BET method, and DRX experiments allowed to obtain data on the crystalline structure.

FTIR investigations of the surface chemical properties and of the photocatalytic reactivity towards toluene, acetonitrile and aniline were carried out on two of the six different TiO_2 powders (*Merck*, 100% anatase, $\text{SSA}_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and *Degussa* P25, 80% anatase, 20% rutile, $\text{SSA}_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Toluene, acetonitrile and aniline were chosen as representative of classes of pollutants in waste waters in highly polluted industrial sites, in the frame of the ACNA-INCA "Sisifo" project.

The experiments were carried out both in the gas-solid regime, and in a simulated liquid-solid regime obtained by allowing water vapor onto the catalysts. In these conditions the surface is covered by a full monolayer of water molecules and hydroxyl groups. The study of the adsorption of pollutants on the photocatalysts prior to UV irradiation revealed that surface hydroxyl groups act as adsorbing sites, but also that they can react as nucleophilic agent towards adsorbed molecules. This last feature depends on the surface structure of the photocatalyst, and influences the photodegradation path. Photodegradation experiments (UV irradiation through the quartz walls of the IR cell, in the presence of O_2 and/or H_2O) carried out on progressively more dehydroxylated photocatalysts definitely indicated that surface hydroxyl groups play a central role in the occurrence of the mineralization process of adsorbed pollutants.

MATERIALI E PROCESSI FOTOCATALITICI PER LA DEGRADAZIONE DI INQUINANTI ORGANICI IN REFLUI LIQUIDI. PROPRIETA' FISICHE E PROPRIETA' CHIMICHE DI SUPERFICIE DI DIFFERENTI FOTOCATALIZZATORI A BASE DI TiO_2 .

P. Davit, G. Martra, S. Coluccia

*Dipartimento di Chimica IFM, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italia
Tel.: ++39-011-6707536; Fax: ++39-011-6707855; e-mail: patrizia.davit@unito.it*

I processi basati sull'attività fotocatalitica di semiconduttori irradiati con radiazioni UV rappresentano un campo di ricerca in espansione, specialmente nel caso della degradazione ossidativa di contaminanti organici in acque reflue. L'applicabilità di tale processo alla depurazione delle acque utilizzando TiO_2 come fotocatalizzatore è stata recentemente oggetto di discussione e tale metodo viene già usato su scala sperimentale in piccoli impianti negli USA. Il processo fotocatalitico è basato sulla formazione di specie fortemente ossidanti (quali i radicali OH^\bullet) sulla superficie del TiO_2 , in seguito all'irraggiamento con luce UV. Queste specie sono in grado di decomporre substrati organici adsorbiti dai reflui sul fotocatalizzatore.

Le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori giocano un ruolo fondamentale nel determinare la velocità di degradazione, dal momento che influenzano la velocità di formazione delle specie radicaliche ossidanti ed il tipo e la forza dell'interazione tra la superficie del catalizzatore e gli inquinanti e gli intermedi che si formano durante la reazione. Differenti polveri di TiO_2 con differenti proprietà possono pertanto presentare differente attività fotocatalitica. Nel presente lavoro è stato effettuato uno studio della struttura e delle proprietà di superficie di diverse polveri commerciali di TiO_2 (*Sachtleben Chemie* Hombikat UV 100, *Degussa* P25, *Degussa* P25 HSA, *Tokaido Chem* F-2, *Merck* TiO_2 -A and *Bayer* TiO_2 -R). L'area superficiale specifica (SSA) dei catalizzatori è stata determinata mediante il metodo BET, ed esperienze di diffrazione di raggi X hanno permesso di ottenere informazioni sulla struttura cristallina. Studi FTIR delle proprietà chimiche di superficie e della reattività fotocatalitica nei confronti di toluene, acetone nitrile ed anilina sono stati effettuati su due dei sei differenti campioni di TiO_2 (Merck, 100% anatasio, $\text{SSA}_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and Degussa P25, 80% anatasio, 20% rutilo, $\text{SSA}_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Toluene, acetone nitrile ed anilina sono stati scelti come composti rappresentativi delle classi di inquinanti nelle acque reflue di siti industriali altamente inquinate, nell'ambito del progetto ACNA-INCA "Sisifo". Gli esperimenti sono stati effettuati sia in regime gas-solido, sia in un regime liquido-solido simulato, ottenuto inviando vapor d'acqua sui catalizzatori. In tali condizioni la superficie è coperta da un monostrato completo di molecole d'acqua e gruppi ossidrilici. Gli studi di adsorbimento di composti inquinanti sui fotocatalizzatori prima dell'irraggiamento UV hanno rivelato che i gruppi ossidrilici di superficie non solo agiscono da siti adsorbenti, ma possono anche comportarsi da agenti nucleofili nei confronti delle molecole adsorbite. Quest'ultima caratteristica dipende dalla struttura superficiale del fotocatalizzatore, ed influenza il percorso fotodegradativo. Gli esperimenti di fotodegradazione (irraggiamento UV attraverso le pareti di quarzo della cella IR, in presenza di O_2 e/o di H_2O), effettuati sui catalizzatori progressivamente deidrossilati hanno definitivamente indicato che gli ossidrilici di superficie giocano un ruolo chiave nel processo di mineralizzazione degli inquinanti adsorbiti.

STUDY OF PHOTOCATALYTIC REACTIONS KINETICS IN A FIXED-BED ISOACTINIC REACTOR

G. Battello, F. Grisafi, L. Rizzuti, A. Sclafani

*Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali
Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo*

Photocatalytic processes, employed for pollutants abatement in waste water, represent by now a well-established research area. This topic has raised an increasing interest on the capacity of photocatalytic reactions to realise complete mineralization of many organic compounds and the elimination of some inorganic compounds.

On these grounds, it is important to elaborate suitable engineering techniques for the development and optimization of industrial photocatalytic reactors, together with the definition of reliable design methods. The set up of reliable models is a first step towards this goal.

Modelling of photocatalytic reactors is not a simple task. One of the main difficulties regards the link between the kinetic interpretation of experimental data and the change of radiation conditions inside photoreactors. This difficulty could be overcome by using an "isoactinic" photoreactor, characterized by a constant internal radiation flux.

In this study, an isoactinic continuous heterogeneous photoreactor with fixed-bed catalyst has been designed, and set up, to carry out the experimental runs. The choice of working with fixed-bed catalyst is linked to the need of avoiding aggregation phenomena that could take place when suspended catalyst is used, as catalyst particles aggregation obviously changes the optical properties of the whole reacting system. Experimental runs of sodium formate photodegradation as reaction test have been performed. In fact, sodium formate mineralization does not give rise to any stable intermediate, that could influence the kinetic interpretation of the reaction.

The catalyst bed has been prepared by supporting the TiO_2 semiconductor on quartzwool, that afterwards was fixed in a photoreactor, designed in such a way to be considered as isoactinic. For the sake of brevity, its complete description is omitted here.

An important step of this procedure is the catalyst deposition, that, unlike other studies, has been achieved by treating the quartzwool firstly with a HCl solution at pH=3 and then soaking it in titanium(IV)isopropoxide, 2-propanol and HCl 0,1N solution causing the incipient formation of titanium-hydroxide sol. Subsequently, the bed has been fired at increasing temperatures from 80°C up to 250°C. This operation of catalyst adherence has been repeated four times and finally the bed was fired at 400°C to transform the amorphous TiO_2 into anatase, the photoactive crystalline form.

The sodium formate photodegradation has been carried out in O_2 -saturated solutions. The saturation has been obtained by means of a packed-bed column, and it has been experimentally verified. A specific test, carried out before the start of the experiments, confirmed that the reactor was isoactinic. The experimental runs have been performed changing the following parameters: initial reagents concentration, flow rate of the reacting solution and incident radiation flux.

STUDIO DI CINETICHE DI REAZIONI FOTOCATALITICHE IN UN REATTORE ISOATTINICO A LETTO FISSO

G. Battello, F. Grisafi, L. Rizzuti, A. Sclafani

Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali

Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

I processi fotocatalitici, applicati all'abbattimento di inquinanti presenti nelle acque di scarico, costituiscono un'area di studio ormai consolidata, che ha suscitato un crescente interesse per la dimostrata capacità che hanno le reazioni fotocatalitiche di realizzare una mineralizzazione completa di molti composti organici e la eliminazione di alcuni composti inorganici. Diventa pertanto importante l'elaborazione di tecniche ingegneristiche finalizzate sia alla messa a punto di metodi affidabili di progettazione che allo sviluppo ed alla ottimizzazione dei reattori fotocatalitici industriali.

La modellazione di un reattore fotocatalitico non è semplice. Una delle maggiori difficoltà in cui ci si imbatte riguarda l'interpretazione cinetica dei dati sperimentali che è tra l'altro legata alla variazione delle condizioni di illuminazione delle varie zone del fotoreattore. Tale difficoltà può essere superata impiegando un reattore isoattinico, ossia un reattore caratterizzato da un flusso luminoso costante al suo interno. Per cui in questo lavoro la sperimentazione è stata condotta in un fotoreattore isoattinico, continuo ed eterogeneo, con catalizzatore a letto fisso.

La scelta di operare con il catalizzatore su un letto fisso è legata alla necessità di evitare fenomeni di aggregazione a cui si va incontro con l'utilizzo di catalizzatore in sospensione, che avrebbero determinato una variazione delle proprietà ottiche dell'intero sistema reagente. Le prove sperimentali sono state condotte impiegando come reazione "test" la fotodegradazione del formiato di sodio, perchè esso subisce una mineralizzazione diretta, senza la formazione di alcun intermedio stabile che potesse alterare l'interpretazione delle cinetiche di reazione osservate.

Il letto catalitico è stato preparato supportando il semiconduttore TiO_2 su lana di quarzo, e ponendolo successivamente in un fotoreattore, costruito in modo tale da potersi considerare isoattinico. Per brevità, la sua completa descrizione è stata omessa.

Un aspetto importante è il deposito del catalizzatore, che diversamente da studi già effettuati, è avvenuto trattando la lana di quarzo prima con una soluzione di HCl a pH=3 e poi tenendola in bagno in una soluzione di Titanio(IV)isopropossido, alcool isopropilico e HCl 0,1 N, con incipiente formazione del sol di idrossido di titanio. Successivamente si è proceduto alla cottura a temperature crescenti, a partire sempre da 80°C fino a 250°C. Quest'operazione di ancoraggio del catalizzatore è stata ripetuta 4 volte, dopodichè si è proceduto ad una cottura a 400°C per trasformare il TiO_2 in anatasio, che è la forma cristallina attiva nei processi di foto-ossidazione di molecole organiche in ambiente acquoso.

La fotodegradazione del formiato di sodio è stata altresì condotta in soluzione satura di O_2 . La saturazione è stata raggiunta mediante l'impiego di una colonna a riempimento, ed è stata sperimentalmente verificata.

Dopo aver verificato l'isoattinicità del reattore, le prove sperimentali sono state condotte variando i seguenti parametri: concentrazione iniziale di reagente, portata volumetrica di alimentazione e flusso luminoso incidente il reattore.

METAL CATALYSED C-C BOND FORMING REACTIONS IN IONIC LIQUIDS

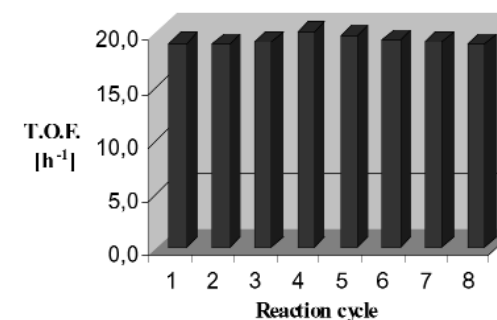
Maria Michela Dell'Anna^a, Vito Gallo^a, Piero Mastrorilli^a,

Cosimo Francesco Nobile^{a,b}, Giuseppe Romanazzi^a, Gian Paolo Suranna^a

^a*Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale (D.I.C.A.) del Politecnico di Bari-Sezione Chimica, via Orabona 4, I-70125 Bari, Italy;* ^b *ICCOM (Istituto di Chimica dei Composti Organometallici del CNR)-Italy.*

Room-temperature ionic liquids (RTIL) are innovative solvents which offer an attractive alternative to conventional organic media for clean synthesis. Their intriguing properties stem from the air and moisture stability, their wide liquid range and low melting point, and the ability to solubilize a wide range of organic and inorganic compounds. In particular they have no vapour pressure hence they can be considered an efficient alternative to volatile organic compounds (VOC) as reaction solvents. This property together with the immiscibility with the common apolar organic solvents permits an easy recycle of the catalytic system by means of products distillation or extraction. The above-mentioned features and the state of the art of the research in this area have been highlighted by several reviews¹ from which it is evident how RTILs are being used as solvents for a wide range of catalytic reactions.

Following our interest² in this research area, 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [bmim]BF₄, has been used as solvent for transition metal catalysed Michael addition. Ni(acac)₂·2H₂O, Yb(TfO)₃ and FeCl₃·6H₂O have been tested as catalysts focusing on the addition of acetylacetone to methylvinylketone as a model reaction. Ni(acac)₂·2H₂O appears to be outstanding in terms of activity and selectivity in 3-acetyl-2,6-heptanedione. The adduct could be easily removed from the reaction system by distillation under reduced pressure, and the catalytic system repeatedly recycled without activity loss (see picture below). The communication will also report on our latest findings on the halogenide effect on catalyst activity.



¹ R. Sheldon, Chem. Commun., 2001, 2399; C. M. Gordon, Applied Catalysis A: General, 222, (2001), 101; P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 39, (2000), 3772; T. Welton, Chem. Rev., 99, 1999, 2071; J. D. Holbrey, K. R. Seddon, Clean Products and Processes, 1, (1999), 223.

² P. Mastrorilli, C. F. Nobile, V. Gallo, G. P. Suranna, G. Farinola, J. Mol. Catal. A, (2002) 000.

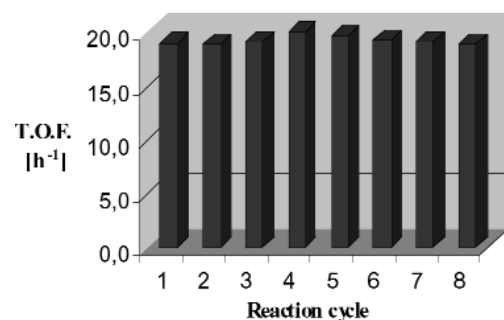
REAZIONI DI FORMAZIONE DEL LEGAME CARBONIO-CARBONIO MEDIANTE L'IMPIEGO DI CATALIZZATORI METALLICI IN LIQUIDI IONICI

Maria Michela Dell'Anna^a, Vito Gallo^a, Piero Mastrorilli^a, Cosimo Francesco Nobile^{a,b}, Giuseppe Romanazzi^a, Gian Paolo Suranna^a

^aDipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale (D.I.C.A.) del Politecnico di Bari-Sezione Chimica, via Orabona 4, I-70125 Bari, Italy;^b ICCOM (Istituto di Chimica dei Composti Organometallici del CNR)-Italy.

I liquidi ionici (RTIL, room temperature ionic liquids) sono solventi innovativi che offrono una interessante alternativa ai solventi organici convenzionali per sintesi "pulite". Le loro intriganti proprietà derivano dalla loro stabilità all'aria ed all'umidità, l'ampio campo di stabilità della fase liquida, il basso punto di fusione, e la capacità di solubilizzare un gran numero di composti organici ed inorganici. In particolare grazie alla loro tensione di vapore praticamente nulla, possono essere considerati un'efficiente alternativa ai composti organici volatili (VOC) comunemente usati come solventi. Questa proprietà, assieme alla loro immiscibilità con i comuni solventi organici apolari, permette un facile riciclo del sistema catalitico attraverso distillazione dei prodotti oppure tramite estrazione. Queste caratteristiche e lo stato dell'arte della ricerca su questa tematica è stata evidenziata da diverse reviews¹ dalle quali è evidente come i liquidi ionici sono oggi usati come solventi per un'ampia gamma di reazioni catalitiche.

Nell'ambito del nostro interesse² in questo campo, il tetrafluoroborato di 1-*n*-butil-3-metilimidazolio, [bmim]BF₄, è stato impiegato come solvente nella reazione di addizione di Michael catalizzata da metalli di transizione. I composti Ni(acac)₂·2H₂O, Yb(TfO)₃ e FeCl₃·6H₂O sono stati impiegati come catalizzatori focalizzando lo studio sull'addizione dell'acetilacetone al metilvinilchetone. Il complesso Ni(acac)₂·2H₂O sembra essere superiore in termini di attività e selettività verso 3-acetil-2,6-eptandione. L'addotto è stato facilmente isolato dal mezzo di reazione tramite distillazione a pressione ridotta, ed il sistema catalitico è stato ripetutamente riciclato senza perdita di attività catalitica (vedi figura). La comunicazione avrà come oggetto anche gli ultimi risultati ottenuti sull'effetto della presenza di alogeno sull'attività catalitica.



¹ R. Sheldon, Chem. Commun., (2001), 2399; C. M. Gordon, Applied Catalysis A: General, 222, (2001), 101; P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 39, (2000), 3772; T. Welton, Chem. Rev., 99, 1999, 2071; J. D. Holbrey, K. R. Seddon, Clean Products and Processes, 1, (1999), 223.

² P. Mastrorilli, C. F. Nobile, V. Gallo, G. P. Suranna, G. Farinola, J. Mol. Catal. A, (2002) 000.

POLLUTION REDUCTION IN TUNISIA : STATE OF THE ART AND PERSPECTIVES

W.NAJJAR, L.BEN HAMOUDA and A.GHORBEL.

Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire- Tunis.

Purification of used water is a serious problem in particular in aridest countries where water must be reused more times to maintain the healthy water balance.

Waste water generated essentially by agronomic food industries contains significant amount of organic pollutants, essentially phenols and polyphenols, which are difficult to completely degrade with biological methods. The most important example is the olive oil industry, which is very developed in Mediterranean countries where the total amount of waste water generated is in excess of 30 10⁶ m³ per year. Successful OME treatment is still a major problem. In fact, biological treatment is an inexpensive and relatively simple way to deal with different types of down stream wastes, but on one hand it can not be used for streams containing toxic, refractory and inhibitory organics and on other hand the total degradation of organic pollutants can not be completely achieved and needs long time and adjustment conditions.

In order to reduce the content of such pollutants many research experiments using biologic technologies are carried in Tunisian laboratories. In the last few years research projects dealing with development of new technologies able to remove organic pollutants and heavy metals are being developed at the Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse (LCMC) of the University of Tunis using essentially pillared clays systems.

Recently a novel approach for the total mineralisation of phenolic pollutants using Cu doped alumina montmorillonite as catalyst and hydrogen peroxide as oxidant have been studied. The clay samples are characterised by X-ray diffraction, BET surface area and porosity measurements. Copper strongly bonded to alumina pillars characterised by electron spin resonance spectroscopy is suggested as the active site in degradation reaction. The influence of catalyst amount, gas atmosphere and concentration of H₂O₂ were investigated. Thus mechanistic model was proposed according to the nature of eventual active sites.

Moreover, the sector is developing a need for new technologies in order to achieve better control over residual waste and tertiary treatment of odours in urban and tourist zones. The re-use of treated water may also require supplementary forms of processing. All this implies the identification of appropriate technologies, their adaptation to local context, and, as a consequence, the strengthening of national skills to ensure the success of these technology transfers.

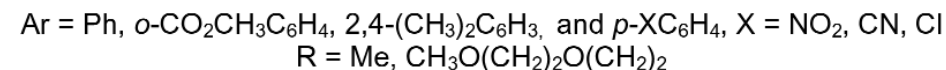
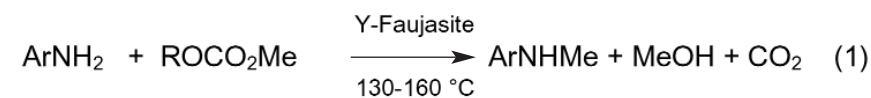
Finally, a workshop on "Catalytic process for clean chemistry and water and air depollution" has been organized in Tunisia and the main results of this workshop is a Mediterranean project (CAT-MED) submitted to the European Commission, dealing with the development of new catalytic OME treatment technologies, with the participation of five countries (Italy, Spain, France, Tunisia and Egypt).

HIGHLY SELECTIVE MONO-N-METHYLATIONS OF PRIMARY AROMATIC AMINES WITH METHYL CARBONATES IN THE PRESENCE OF Y-FAUJASITES. EFFECTS OF REACTION CONDITIONS

Maurizio Selva, Pietro Tundo

*Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università Ca' Foscari di Venezia,
Calle Larga S. Marta 2137, 30123 – Venezia (Italy)
Phone: +39 041 234 8687; fax: +39 041 234 8620; e-mail: selva@unive.it*

In the presence of alkali cation exchanged Y-faujasites, methyl carbonates (ROCO₂Me) react with primary aromatic amines to afford the corresponding mono-N-methyl derivatives with unprecedented selectivity (up to 98%), at a complete conversion (Eq. 1):²⁻³



Beside the synthetic outcome, the environmentally benign character of reaction (1) is relevant: i) it uses organic carbonates - which are much more eco-compatible than conventional methylating agents (methyl halides or dimethyl sulfate) -⁴ and safe solid catalysts, ii) it does not require additional solvents, and iii) it produces neither organic nor inorganic wastes to be disposed of.

The novelty and the good performance of this procedure prompted us to undertake a detailed investigation of the features of reaction (1), and most of all, of the factors affecting selectivity. The mechanism responsible for the high selectivity towards the mono-N-methylation process, is based upon a synergistic effect between the peculiar reactivity of methyl carbonates (acting both as methylating and methoxycarbonylating agents), and the dual acid-basic properties of zeolites along with the steric demand by their cavities.

These aspects have been detailed. In particular:

- a kinetic analysis has been set up to examine the influence of steric effects of two homologue series of *p*-alkyl and *p*-alkoxy substituted anilines as well as of the polarity of the solvent;
- the effect of the amphoteric properties of the used catalysts has been explored by comparing the activity of a series of MY zeolites (M = Li, Na, K, Cs).

In this paper, some of the general conclusions of this study will be reported.

² Selva, M.; Bomben, A.; Tundo, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 1997, 1041-1045

³ Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A. J. Org. Chem. 2001, 66, 677-680.

⁴ Romano, U.; Rivetti, F.; Delledonne, D. In Green Chemistry, Designing Chemistry for the Environment; Anastas, P. T., Williamson T., Eds.; ACS Symposium series 626, Washington, DC, 1996.

MONO-N-METILAZIONI DI AMMINE AROMATICHE PRIMARIE CON METIL CARBONATI IN PRESENZA DI Y-FAUJASITI. EFFETTO DELLE CONDIZIONI DI REAZIONE.

Maurizio Selva, Pietro Tundo

Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università Ca' Foscari di Venezia,
Calle Larga S. Marta 2137, 30123 – Venezia (Italy)

Phone: +39 041 234 8687; fax: +39 041 234 8620; e-mail: selva@unive.it

In presenza di Y-faujasiti scambiate con cationi di metalli alcalini, le ammine aromatiche primarie reagiscono con metil carbonati per dare i corrispondenti composti mono-*N*-metilati con alta selettività a conversione completa (eq.1):⁵⁻⁶



Oltre al pregevole risultato sintetico, la reazione (1) presenta un ridotto impatto ambientale. Infatti: i) si impiegano carbonati organici – molto più ecocompatibili degli agenti metilanti tradizionali (metil alogenuri o dimetilsolfato) -⁷ e catalizzatori solidi, ii) non si richiede l'uso di solventi aggiuntivi e, iii) non si generano sottoprodotti organici o inorganici da smaltire.

Il carattere innovativo e l'efficienza di questa metodologia ha stimolato lo studio di vari aspetti di questa reazione (1), e soprattutto, dei fattori che influenzano la selettività. Il meccanismo responsabile per questa alta selettività verso la mono-*N*-metilazione, si basa su di un effetto sinergico tra la reattività dei metil carbonati (che agiscono sia da metilanti che da carbossimetilanti), e le proprietà acido-basiche delle zeoliti insieme ai requisiti sterici delle cavità di questi catalizzatori.

Questi aspetti sono stati approfonditi attraverso, in particolare:

- l'analisi cinetica degli effetti sterici di due serie omologhe di *p*-alchil e *p*-alcossi aniline, e della polarità del solvente;
- l'effetto delle proprietà anfotere dei catalizzatori impiegati, che è stata esplorata paragonando le attività di una serie di MY zeoliti con M = Li, Na, K, Cs.

Questo lavoro descrive alcune conclusioni di questo studio.

References

- ⁵ Selva, M.; Bomben, A.; Tundo, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 1997, 1041-1045
- ⁶ Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A. J. Org. Chem. 2001, 66, 677-680.
- ⁷ Romano, U.; Rivetti, F.; Delledonne, D. In Green Chemistry, Designing Chemistry for the Environment; Anastas, P. T., Williamson, T., Eds.; ACS Symposium series 626, Washington, DC, 1996.

SYNTHESIS OF 2- δ -BENZOLACTONES CATALYZED BY Pd(OAc)₂/DPPB

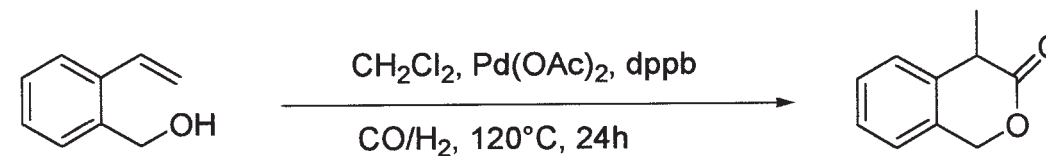
G. Vasapollo, R. Ranieri, G. Ciccarella, G. Mele, A. Maffei

Consorzio INCA – Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università di Lecce,
Via Arnesano 73100 – Lecce.

It is well known that benzolactones are important intermediates in the synthesis of biologically active compounds. Recently we reported that cyclocarbonilation reaction of allyl phenols catalysed by palladium-phosphine complexes afforded lactones in good yields and mild conditions.

We decided to extend this synthetic route to some vinyl derivatives of benzyl alcohols in order to obtain regioselectively 4-substituted-2- δ -Benzolactones possibly in high yields.

For example the cyclocarbonilation reaction of 2-vinyl benzyl alcohol in the presence of Pd(OAc)₂, carbon monoxide, hydrogen and using dppb (1,4-bis (diphenylphosphino) butane) as phosphine ligand, afforded 4-methyl-2- δ -Benzolactone in 97% isolated yield. (Scheme 1)



Scheme 1

So that, we report here the synthesis of different 2- δ -Benzolactones in relatively mild conditions, high yields and good selectivity.

References

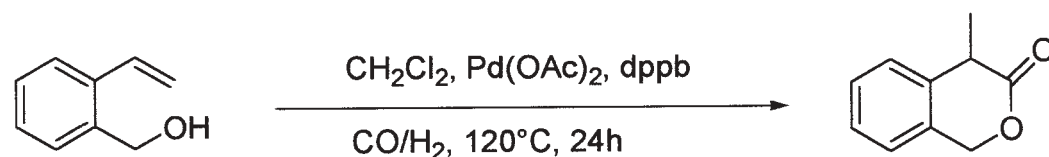
This research was supported by Progetto 5, W1, a3, Legge 488

- El Ali, B.; Okuro, K.; Vasapollo, G.; Alper, H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4264
- Troisi, L. Vasapollo, G. ; El-Ali, B.; Mel, G.; Florio, S.; Capriati, V.; *Tetrahedron Letters* 1999, 40, 1771

SINTESI DI 2- δ - BENZOLATTONI CATALIZZATA DA Pd(OAc)₂/DPPBG. Vasapollo, R. Ranieri, G. Ciccarella, G. Mele, A. Maffei

Consorzio INCA – Venezia e Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università di Lecce, Via Arnesano 73100 – Lecce.

E' noto già da molto tempo che i benzolattoni sono importanti intermedi nella sintesi di composti biologicamente attivi. Recentemente abbiamo riportato che gli allil fenoli in presenza di complessi fosfinici del Palladio venivano ciclocarbonilati per dare lattoni in alte rese e condizioni blande. Abbiamo quindi deciso di estendere questa metodica ad alcuni derivati vinilici del benzil alcol in modo tale da ottenere regioselettivamente 2- δ - benzolattoni-4-sostituiti possibilmente in alte rese. Abbiamo così visto ad esempio che la reazione del 2-vinil benzil alcol in presenza di Pd(OAc)₂, monossido di carbonio ed idrogeno ed utilizzando dppb (1,4 bis (difenilfosfino) butano) come legante fosfinico, ha portato alla formazione del 4-metil-2- δ -benzolattone in rese isolate del 97%. (Schema 1)



Schema 1

In questa comunicazione riportiamo la sintesi di vari 2- δ -benzolattoni ottenuti per ciclocarbonilazione di diversi benzil alcoli in condizioni blande e buona selettività.

Bibliografia

Questo progetto di ricerca è stato finanziato da Progetto 5, W1, a3, Legge 488

El Ali, B.; Okuro, K.; Vasapollo, G.; Alper, H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4264
Troisi, L. Vasapollo, G. ; El-Ali, B.; Mel, G.; Florio, S.; Capriati, V.; *Tetrahedron Letters* 1999, 40, 1771

SUGAR ESTERS: A CLASS OF NON-IONIC BIODEGRADABLE SURFACTANTS PRODUCED BY ENZYMATIC WAY. PRELIMINARY RESULTS.

P. Canepa, F. Caglia, G. Milone

Dep. Chemistry and Industrial Chemistry, via Dodecaneso 31 (Genova, Italy)

The market of surfactants is huge but the interest in new products less polluting and biodegradable is increasing (1).

In this work we show the possibility to produce a class of non-ionic biodegradable surfactants by enzymatic way: sugar esters obtainable by sugar esterification of a fatty acid.

The HLB (hydrophilic lipophilic balance) index and thus, the surfactant properties which are correlated to, are modifiable according the hydrophobic chain length of fatty acids esterified by glucose (unfortunately the use of disaccharides strongly decreases the final yield)

After 24 hours of reaction, lipase from *Candida Antarctica*, immobilised on granular polypropylene, (kindly delivered from Novo Nordisk as Novozym SP 435), allows us to reach yields of 40% in 6-O-myristoil- β -glucose production in t-amyl alcohol. That was the reaction model. Indeed, we noticed that the decreasing of the hydrophobic chain length increases the ester yield till 65 % (reaction time of 24 h) when butyric acid is used but glucosebutirate does not present surfactant properties. And the concentration of fatty acids could inhibit the process, slowing down the reaction rate.

These surfactants are not water-soluble and are not suitable for detergents application but are really interesting as oil in water emulsifying (1).

Nowadays, this product is not commercially interesting by chemical way because several isomers are obtainable and the high reaction temperature affects the product appearance (2,3).

However, even if the enzymatic reaction rate is still not industrially applicable because this product has a low added value, the production is cost-effective, the purification step is simple and the quality of product is commercially attractive (4,5). In literature (6), best results are achieved by another reaction system, but our configuration process is suitable for a continuous production system we are developing.

Reference

- 1 – D. Coulon et al., Agro-food-industry, July/August 1998
- 2 - T. Matsuo et al., Chem. Abstr. **96** (1982) 4958
- 3 - P. M Mac Curry et al., US Patent (1990) 4 950 743
- 4 - P. Schultz. Chimica oggi **10** (1992) 8/933-38
- 5 - R.D. Schmid and R. Verger, Angew. Chem. Int. **37** (1998) 1608-1633
- 6 - L. Cao et al., Biocatal. Biotransf. **14** (1997) 269-283

SUGAR ESTERS: UNA CLASSE DI TENSIOATTIVI NON IONICI BIODEGRADABILI SINTETIZZATI PER VIA ENZIMATICA. RISULTATI PRELIMINARI.

P. Canepa, F. Cauglia, G. Milone

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Dodecaneso 31 (Genova, Italy)

Attualmente, il mercato dei tensioattivi è molto ampio e indirizzato verso la richiesta di formulati contenenti composti biodegradabili e non inquinanti (1)

In questo lavoro prendiamo in considerazione la possibilità di produrre per via enzimatica una classe di tensioattivi non ionici biodegradabili con interessanti proprietà applicative.

L'indice HLB e quindi le proprietà del tensioattivo ad esso correlate, possono essere modulate variando la lunghezza della catena dell'acido grasso esterificato con glucosio (sfortunatamente l'impiego di disaccaridi diminuisce marcatamente le rese).

Dopo 24 ore di reazione, la lipasi da *Candida Antartica*, immobilizzata su polipropilene granulare (gentilmente fornito dalla Novo Nordisk con il nome commerciale di Novozym SP 435) permette di raggiungere rese del 40 % nella produzione di 6-O-miristoil- β -glucosio in t-amil alcol. Questo è stato il modello di reazione studiato.

Inoltre, si è riscontrato che al diminuire della lunghezza della catena dell'acido impiegato, le rese in estere aumentano fino ad un 60 % (tempo di reazione: 24 ore) quando viene impiegato acido butirrico (tuttavia, il glucosilbutirrato non presenta le proprietà di un tensioattivo).

E si è inoltre riscontrato che la concentrazione di acido grasso può inibire il processo produttivo, rallentando la velocità di reazione.

Questi tensioattivi non sono solubili in acqua e non sono adatti per l'impiego nella detergenza ma sono molto interessanti come emulsionanti olio in acqua.

Attualmente, questo prodotto non è commercialmente interessante se preparato per via chimica poiché si ottengono diversi isomeri e l'elevata temperatura di reazione modifica l'aspetto finale del preparato (2,3).

Tuttavia, anche se la cinetica di reazione per via enzimatica non è ancora sfruttabile industrialmente dal momento che il prodotto ha un basso valore aggiunto, la produzione non presenta costi elevati, il processo purificativo è semplice e la qualità del prodotto è di interesse commerciale (4,5).

In letteratura (6) sono stati ottenuti migliori risultati tramite l'impiego di un altro sistema di reazione, mentre la configurazione del nostro processo è pensata per realizzare un processo in continuo che al momento è in via di sviluppo.

Bibliografia

- 1 – D. Coulon et al., Agro-food-industry, July/August 1998
- 2 - T. Matsuo et al., Chem. Abstr. **96** (1982) 4958
- 3 - P. M. Mac Curry et al., US Patent (1990) 4 950 743
- 4 - P. Schultz. Chimica oggi **10** (1992) 8/933-38
- 5 - R.D. Schmid and R. Verger, Angew. Chem. Int. **37** (1998) 1608-1633
- 6 - L. Cao et al., Biocatal. Biotransf. **14** (1997) 269-283

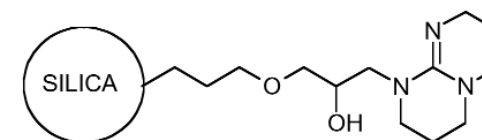
CO₂ AS REAGENT FOR THE SYNTHESIS OF CARBONATES AND CARBAMATES CATALYZED BY SILICA-SUPPORTED GUANIDINES

Alessandro Barbarini, Chiara Bertolotti, Franca Bigi, Silvia Carloni, Raimondo Maggi, Alessandro Mazzacani, Giovanni Sartori, Raffaella Sartorio*

Dipartimento di Chimica Organica ed Industriale dell'Università, Parco Area delle Scienze 17A, I-43100 Parma, Italy – E-mail: sartorio@nemo.unipr.it

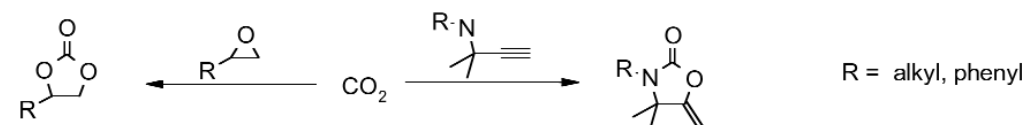
Organic carbonates and carbamates, mainly the cyclic ones, are compounds of great interest in the applied organic chemistry.¹ Their syntheses generally proceed through the use of toxic carbonyl compounds such as phosgene or its derivatives; as a consequence, it is very important to find out environmentally friendly synthetic methodologies based on the use of less toxic and easier to handle reagents.

On the basis of results recently published by our group on the fine chemicals preparation under heterogeneous catalysis,² we have faced the synthesis of cyclic carbonates by cycloaddition reaction of carbon dioxide to epoxides and the preparation of oxazolidones via reaction of carbon dioxide with propargylamines. Both reactions were catalyzed by 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) supported through a covalent bond onto amorphous or mesoporous silicas (MCM-41-type).



The reaction between carbon dioxide and epoxides was investigated by using styrene oxide as model substrate; MCM-41-TBD resulted the best catalyst affording the corresponding cyclic carbonate in good yield (88%) and selectivity (93%).

The oxazolidone preparation was set up by using *N*-benzyl-*N*-(1,1-dimethyl-2-propenyl)amine as model reagent and again the TBD supported onto the mesoporous material showed higher activity (88% yield; 98% selectivity). The applicability of both reactions and the possibility to recycle the catalyst were successively tested with positive results; in addition no TBD leaching was observed.



These synthetic methodologies show not only high yields and selectivities but also environmental benefits such as the use of heterogeneous catalysts easy to prepare and to recycle and the use of carbon dioxide as safe reagent. In addition, the use of carbon dioxide represents an important goal since its direct fixation into the target compound minimizes its emission.

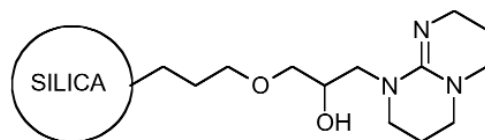
¹ J.P. Parrish, R.N. Salvatore, K.W. Yung, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 8207.

² a) F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi, G. Sartori, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1033; b) F. Bigi, S. Carloni, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130D, 3501; c) R. Ballini, F. Bigi, M.L. Conforti, D. De Santis, R. Maggi, G. Oppici, G. Sartori, *Catal. Today*, **2000**, 60, 305.

UTILIZZO DI CO₂ PER LA SINTESI DI CARBONATI E CARBAMMATI CATALIZZATA DA GUANIDINE ANCORATE SU MATRICI SILICEE

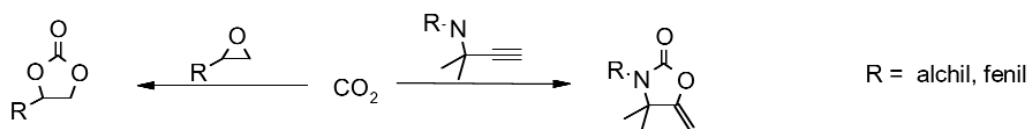
Alessandro Barbarini, Chiara Bertolotti, Franca Bigi, Silvia Carloni, Raimondo Maggi, Alessandro Mazzacani, Giovanni Sartori, Raffaella Sartorio*
 Dipartimento di Chimica Organica ed Industriale dell'Università,
 Parco Area delle Scienze 17A, I-43100 Parma, Italy – E-mail: sartorio@nemo.unipr.it

I carbonati organici ed i carbammati, in particolare quelli ciclici, sono prodotti e intermedi di grande interesse applicativo.¹ La sintesi classica di tali composti si basa su precursori altamente tossici quali il fosgene e i suoi derivati; risulta quindi evidente l'importanza di individuare metodiche sintetiche ecocompatibili che facciano uso di reagenti meno tossici e più facilmente manipolabili. Sulla base dei risultati ottenuti recentemente nel nostro gruppo di ricerca e riguardanti la preparazione di prodotti della chimica fine in catalisi eterogenea,² ci siamo interessati alla sintesi di carbonati ciclici per reazione di cicloaddizione di anidride carbonica ad epossidi ed alla preparazione di ossazolidoni attraverso reazione tra anidride carbonica e ammine propargiliche. Entrambe le reazioni sono state promosse da 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) supportato su silice amorfa o mesoporosa di tipo MCM-41 mediante legame covalente.



Per quanto riguarda la reazione tra anidride carbonica ed epossidi, i catalizzatori sono stati testati usando come substrato modello l'ossido di stirene. Il catalizzatore MCM-41-TBD ha fornito i migliori risultati in termini di resa (88%) e selettività (93%).

Le condizioni sperimentali per la sintesi di ossazolidoni sono state messe a punto con l'*N*-benzil-*N*-(1,1-dimetil-2-propenyl)ammina ottenendo il corrispondente carbammato ciclico con buona resa (88%) ed ottima selettività (98%). Le reazioni sono state successivamente estese a vari substrati ed è inoltre stata verificata la riciclabilità del catalizzatore e l'assenza di rilascio della guanidina nel grezzo di reazione.



L'utilizzo di catalizzatori eterogenei facili da preparare e riciclabili, l'impiego dell'anidride carbonica come reagente sicuro e soprattutto la sua incorporazione nei prodotti finali che ne minimizza l'emissione nell'atmosfera.

¹ J.P. Parrish, R.N. Salvatore, K.W. Yung, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 8207.

² a) F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi, G. Sartori, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1033; b) F. Bigi, S. Carloni, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130D, 3501; c) R. Ballini, F. Bigi, M.L. Conforti, D. De Santis, R. Maggi, G. Oppici, G. Sartori, *Catal. Today*, **2000**, 60, 305.

TOXICITY OF OLIVE MILL WASTE WATERS AND THEIR FRACTIONS BEFORE AND AFTER CHEMICAL AND BIOLOGICAL TREATMENT.

B. Di Blasio¹, A. Fiorentino², A. Gentili², M. Isidori², P. Monaco², A. Parrella²

¹ Dipartimento di Scienze Ambientali, Seconda Università di Napoli, Via Vivaldi, 43 I-81100 Caserta

² Dipartimento di Scienze della Vita, Seconda Università di Napoli, Via Vivaldi, 43 I-81100 Caserta

Within the project P2 "Recupero e smaltimento ecocompatibile dei reflui dell'industria agroalimentare ad alto contenuto fenolico mediante processi chimici e biologici". Bioassays for aquatic toxicity were performed on olive mill waste waters and their fractions obtained by physical separation such as ultra, nanofiltration and reverse osmosis. Toxicity tests were performed even on some phenolic compounds identified by the unit of Naples. At the present, the OMW are spread on soil because their difficult treatment but the run off causes pollution of surface waters and toxic effects on aquatic biota. For this reason the acute toxicity was evaluated using tests based on cryptobiotic stages of organisms from the aquatic trophic chain such as reducers (*Vibrio fischeri*), producers (*Selenastrum capricornutum*) and primary consumers: rotifers (*Brachionus calyciflorus*) and crustacea (*Thamnocephalus platyurus* and *Daphnia magna*). Even the most representative pure compounds of the considered complex matrix were submitted to toxicity tests. Furthermore, a battery of biological oxidation ponds in bench scale were prepared mixing pure compounds, fractions and OMW with different concentrations of municipal sewage and inoculum of bacteria with or without enzymes to evaluate the possible reduction of toxicity and polluting load in different conditions. Preliminary oxidative treatments were performed to improve the activity of the added biomass and limit the damage towards the higher trophic levels of the aquatic chain. During the different phases of treatment toxicity tests and chemical analysis such as the total phenolic content and COD were performed to evaluate differences in polluting effect.

TOSSICITÀ DELLE ACQUE DI VEGETAZIONE E DELLE RELATIVE FRAZIONI PRE- E POST- TRATTAMENTI CHIMICI E BIOLOGICI

B. Di Blasio¹, A. Fiorentino², A. Gentili², M. Isidori², P. Monaco², A. Parrella²

¹ *Dipartimento di Scienze Ambientali, Seconda Università di Napoli, Via Vivaldi, 43 I-81100 Caserta*

² *Dipartimento di Scienze della Vita, Seconda Università di Napoli, Via Vivaldi, 43 I-81100 Caserta*

Nell'ambito del progetto P2 denominato "Recupero e smaltimento ecocompatibile dei reflui dell'industria agroalimentare ad alto contenuto fenolico mediante processi chimici e biologici" sono state sottoposte a saggi di tossicità acuta le acque di vegetazione e le frazioni ottenute con vari processi di smistamento fisico quali la ultra e nanofiltrazione oltre all'osmosi inversa nei confronti di organismi acquatici. I saggi sono stati condotti anche su alcuni componenti fenolici identificati dall'unità operativa di Napoli. Attualmente lo smaltimento delle OMW è generalmente effettuato per dispersione sul suolo perché il loro trattamento chimico e/o biologico è piuttosto difficile. Si verifica, quindi, per fenomeni naturali di dilavamento, una contaminazione delle acque superficiali con notevoli effetti tossici nei confronti della biologia acquatica. Allo scopo sono stati utilizzati test basati su forme di quiescenza di organismi della catena alimentare acquatica: riduttori (*Vibrio fischeri*), produttori (*Selenastrum capricornutum*) e consumatori primari quali rotiferi (*Brachionus calyciflorus*) e crostacei anostraci e cladoceri (*Thamnocephalus platyurus* e *Daphnia magna*). Anche i composti puri caratteristici della miscela complessa considerata, e più rappresentativi per concentrazione, sono stati oggetto di valutazione del potenziale tossico. Si è proceduto poi all'allestimento di batterie di vasche di ossidazione biologica da banco a varie concentrazioni di composti puri, di frazioni e di OMW diluite con reflui urbani e con aggiunta di flora batterica in presenza o meno di enzimi per valutare la eventuale possibilità di abbattimento di tossicità e di carico inquinante in varie condizioni operative. A tal fine sono stati anche condotti trattamenti chimici preliminari di tipo ossidativo per incrementare l'attività degradativa della biomassa aggiunta e limitare il danno agli anelli successivi della catena alimentare acquatica. Durante le varie fasi di trattamento si è proceduto alla determinazione delle eventuali modifiche del potenziale tossico di partenza oltre che ad analisi chimiche quali il tenore dei fenoli totali e del COD.

ENVIRONMENTAL PROTECTION BY SELF-PROPAGATING AND MECHANOCHEMICAL REACTIONS

Daniela Carta, Francesco Delogu*, Roberto Orrù* and Giacomo Cao*

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Studi sulle Reazioni Autopropaganti (CESRA), Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" and Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA), Università di Cagliari, 09123 Cagliari, Italy. Phone: +39-070-675-5058 Fax: +39-070-675-5067 E-mail: cao@visnu.dicm.unica.it

The major achievements obtained in the field of self-propagating and mechanochemical combustion reactions exploited for environmental protection are presented. In particular, the treating and recycling of a highly toxic solid waste from electrolytic zinc plants, the degradation of chlorinated aromatics and the remediation of contaminated soils are addressed. Future scientific and technological directions related to this promising field of reaction engineering are foreseen.

ULTRAFILTRATION-COMPLEXATION FOR SELECTIVE METAL ION REMOVAL FROM WASTE WATER OR FROM WASHING WATER OF CONTAMINATED SOIL

Raffaele Molinari, Saverio Gallo, Pietro Argurio

Department of Chemical and Materials Engineering, University of Calabria, via P. Bucci, I-87030 Rende (CS) – Italy. Ph. +39 0984 492090; Fax +39 0984 492058; E-mail: r.molinari@unical.it

Some preliminar results of a study of a complexation process by using polymers able to generate species that can be separated by means of ultrafiltration (UF) for the treatment of waste waters or washing water of contaminated soil are reported. The polymer polyethylene imine (PEI) and the copper ion as a model of metal species have been used. The study of the optimum chemical conditions of complexation – decomplexation showed that PEI forms a complex with copper at pH 6 and breaks it at $\text{pH} < 3$. Tests of UF were carried out by using five membranes (Iris 10 kDa, PAN 40 kDa, DOW GR 40, Iris 30 kDa, DOW fs 40 PP) and two operating transmembrane pressures (2 and 4 bar). It was observed: i) a reduction of membrane efficiency by increasing concentrations of Cu^{2+} and polymer in the retentate; ii) the Cu^{2+} rejection as a function of the increasing polymer concentration in the retentate (working with ratio $\text{PEI}/\text{Cu}^{2+}=3$ by weight) at first decreased and after increased again owing to a combined effect of fouling and concentration polarization that created a selective layer with permeate flux in the range 170 – 230 $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$ for four membranes; iii) among the tested membranes the one that showed the higher flowrate – permeate concentration efficiency was the PAN 40 kDa. Actually the study is devoted to other membranes and other complexing polymers for obtaining data that permit a comparison among various membranes and polymers.

Riassunto:

Vengono riportati i risultati preliminari di uno studio di un processo di complessazione con impiego di polimeri per generare specie separabili con l'ultrafiltrazione (UF) per il trattamento di acque di scarico o di acque provenienti dal lavaggio di suoli contaminati. E' stato utilizzato il polimero polietilenimina (PEI) e lo ione rame come specie metallica modello. Lo studio delle condizioni chimiche ottimali di complessazione e decomplessazione ha mostrato che il PEI complessa il rame a pH 6 mentre lo decomplessa a $\text{pH} < 3$. Le prove di UF sono state eseguite utilizzando cinque membrane (Iris 10 kDa, PAN 40 kDa, DOW GR 40, Iris 30 kDa, DOW fs 40 PP) e due pressioni operative transmembrana (2 e 4 bar). E' stato osservato che: i) all'aumentare della concentrazione di Cu^{2+} e di polimero nel retentato corrisponde una riduzione dell'efficienza della separazione; ii) la reiezione di Cu^{2+} in funzione della concentrazione crescente di polimero nel retentato (operando con rapporto in peso $\text{PEI}/\text{Cu}^{2+}=3$) prima diminuisce e dopo torna ad aumentare a causa di un effetto combinato del fouling e della polarizzazione per concentrazione che crea uno strato selettivo i cui flussi di permeato sono stati nell'intervallo 170 – 230 $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$ per quattro membrane; iii) tra le membrane utilizzate, quella che ha mostrato la migliore efficienza in termini di portata – concentrazione di permeato è stata la PAN 40kDa. Attualmente si stanno studiando altre membrane e altri polimeri complessanti per ottenere dei dati che permettano di effettuare un confronto tra varie membrane e vari polimeri.

ON THE SIMULATION OF HEAVY CLOUD DISPERSIONS

E. Di Rienzo⁽¹⁾, M. Ciofalo⁽²⁾, F. Grisafi⁽¹⁾, A. Brucato⁽¹⁾

⁽¹⁾*Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali*

Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

⁽²⁾*Dipartimento di Ingegneria Nucleare*

Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

Accidental gaseous releases often result in the formation of a heavy (or dense) gas cloud, i.e. a mixture of air and some (usually toxic and/or flammable) chemical that makes the cloud heavier than the environment.

Such clouds are extremely dangerous for human safety, as gravity keeps them close to the ground, where the threat to human lives is highest, for relatively long times and with high concentration levels. Clearly when the chemical is flammable the cloud is also bound to give rise to explosions.

In the open literature, a number of simplified models for describing the effects of these catastrophic accidents can be found. These usually allow easy solutions to be obtained, clearly at the expense of large oversimplifications of the actual cloud behaviour, and therefore with large uncertainties about their reliability.

Clearly the cloud dispersion process is dominated by fluid dynamics. In this study the possibility of using Computational Fluid Dynamics (CFD) tools for simulating the dispersion of heavy gas clouds has been investigated. The resulting full 3-D simulation, apart from being based on the intrinsic equations underlying the dispersion phenomenon, allows the actual orography of the site to be accounted for. The computational strategy adopted is that of dividing the simulation work in two separate parts. In the first part a commercial general-purpose CFD code is used to generate the atmospheric conditions existing before the emission of the toxic material, while the second part deals with the cloud dispersion process.

The geographical region examined is the industrial site of Priolo-Gargallo/Augusta in the eastern part of Sicily. The computational domain encompassed an area of 30*30 km² and an height of 2.5 km, and was gridded with 62500 cells. The simulation strategy developed was applied to the sudden release of several tons of chlorine in the atmosphere. Several release scenarios were hypothesised in order to study the dependence of cloud dispersion on atmospheric conditions, real topography and total amount of substance released. The actual topography of the site was imported from “IGM” files. The simulation strategy employed was totally “predictive”; as a matter of fact only two parameters had to be introduced as input data: the soil temperature dynamics and the intensity of geostrophic wind, while all other quantities were obtained by the code itself.

The influence of meteorological conditions on the turbulence structure, hence on the chlorine concentration field, was found to be significant and in qualitative agreement with the most reliable amongst the available correlations. The real complex topography was found to strongly influence the calculated concentration field, by affecting both ground level wind structure and turbulence intensity.

SIMULAZIONI CFD DELLA DISPERSIONE DI GAS PESANTI

E. Di Rienzo⁽¹⁾, M. Ciofalo⁽²⁾, F. Grisafi⁽¹⁾, A. Brucato⁽¹⁾

⁽¹⁾*Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali*

Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

⁽²⁾*Dipartimento di Ingegneria Nucleare*

Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

I rilasci gassosi accidentali danno spesso luogo alla formazione di nubi pesanti, cioè a miscele con aria di qualche sostanza chimica (usualmente tossica e/o infiammabile), che rende la nube più pesante dell'ambiente.

Tali nubi sono estremamente pericolose per la sicurezza pubblica; infatti la gravità le trattiene nelle prossimità del suolo (dove più alta risulta la minaccia per le vite umane) per periodi relativamente lunghi e con livelli di concentrazione elevati. Chiaramente, quando la sostanza rilasciata è infiammabile la nube è anche destinata a dar luogo ad esplosioni.

Nella letteratura scientifica è possibile reperire molti modelli semplificati volti alla stima degli effetti di questi incidenti catastrofici. Essi generalmente permettono di ottenere soluzioni rapide, ma al prezzo di grandi semplificazioni rispetto al comportamento reale della nube, e quindi di ampie incertezze sulla attendibilità dei risultati.

La dispersione di nubi pesanti è chiaramente dominata dalla fluidodinamica. In questo studio è stata indagata la possibilità di usare metodi di fluidodinamica numerica (CFD) per simulare la dispersione di nubi pesanti. La simulazione 3-D risultante, oltre che essere basata sulle equazioni che intrinsecamente regolano il fenomeno di dispersione, permette anche di tener compiutamente conto della reale orografia del sito.

La strategia di calcolo adottata è stata quella di suddividere il lavoro di simulazione in due parti: nella prima si usa un codice CFD commerciale per generare le condizioni atmosferiche antecedenti al rilascio della sostanza responsabile della formazione della nube, mentre la seconda tratta il successivo processo dispersivo.

La regione geografica esaminata è stata la zona industriale di Priolo-Gargallo/Augusta nella zona orientale della Sicilia, per un'estensione in pianta di 30*30 km² ed un'altezza di 2.5 km. Il dominio computazionale è stato grigliato con 62500 celle. La strategia di calcolo sviluppata è stata applicata al rilascio improvviso nell'atmosfera di diverse tonnellate di cloro. Sono stati ipotizzati differenti scenari di rilascio, per studiare la dipendenza della dispersione della nube dalle condizioni atmosferiche, dalla topografia reale e dalla quantità di sostanza rilasciata. La effettiva topografia dei luoghi è stata importata per mezzo di *files* "IGM". La strategia di simulazione impiegata è stata totalmente predittiva, nel senso che sono stati necessari solo due parametri esterni come dati di *input*: la dinamica della temperatura del suolo e l'intensità del vento geostrofico, mentre tutte le altre grandezze sono state ricavate nell'ambito della simulazione.

L'influenza delle condizioni meteorologiche sulla struttura della turbolenza e quindi sul campo di concentrazioni è risultata significativa ed in accordo qualitativo con le più accreditate fra le correlazioni disponibili. La complessità topografica influenza significativamente il campo di concentrazione calcolato, incidendo sia sulla struttura del vento a livello del suolo che sull'intensità della turbolenza.

PHOTODEGRADATION OF 4-NITROPHENOL IN WATER IN THE PRESENCE OF POLYCRYSTALLINE TiO₂ SENSITIZED BY METAL-PHTHALOCYANINES AND METAL-PORPHYRINS

Giuseppe Mele¹, Roberta Del Sole¹, Giuseppe Vasapollo¹

Elisa García-López², Leonardo Palmisano², Mario Schiavello²

¹*Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università di Lecce,*

Via Arnesano 73100 Lecce, Italy.

²*Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy.*

Photodegradation of organic compounds in water is a topic of actual importance in view of a possible application in economically advantageous and environmental friendly processes.¹⁻³ In recent years TiO₂ has been used as catalyst for the oxidative photodegradation of organic pollutants in water. An aim of both academic and industrial researches is to obtain new catalytic systems having an enhanced activity compared with the simply TiO₂ catalysed processes. Phthalocyanines and porphyrins themselves can be also used as catalysts for a large variety of oxidation reactions.^{4,5} Results from our laboratories indicate that polycrystalline TiO₂ samples impregnated with differently substituted Cu(II)-phthalocyanines are more active compared with the corresponding bare TiO₂ for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in water.⁶ Moreover additional results will be showed concerning both photocatalytic activity of polycrystalline TiO₂ impregnated with various metal-phthalocyanines or metal-porphyrins.

1) D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993.

2) M. Schiavello (Ed.), Heterogeneous Photocatalysis, Vol. 3 Wiley Series in Photoscience and Photoengineering, Wiley, Chichester, 1997.

3) A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello in L. Palmisano (Ed.), Processi e Metodologie per il Trattamento delle Acque, Spiegel, Milan, 2000, p. 237.

4) V. Hequet, P. Le Cloirec, G. Gonzalez, B. Meunier, Chemosphere 41 (2000) 379.

5) A. Sorokin, B. Meunier, Chim. Ind. 77 (1995) 151 and references therein.

6) G. Mele, G. Ciccarella, G. Vasapollo, E. Garcia Lopez, L. Palmisano, M. Schiavello, 38th IUPAC Congress, World Chemistry Congress, Brisbane, Australia, 1-6 July, (2001) OE47.

FOTODEGRADAZIONE DEL 4-NITROFENOLO IN ACQUA IN PRESENZA DI TiO_2 POLICRISTALLINO SENSIBILIZZATO DA METALLO-FTALOCIANINE E METALLO-PORFIRINE

Giuseppe Mele¹, Roberta Del Sole¹, Giuseppe Vasapollo¹
Elisa García-López², Leonardo Palmisano², Mario Schiavello²

¹Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università di Lecce,
Via Arnesano 73100 Lecce, Italy.

²Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy.

La fotodegradazione di composti organici in acqua è un argomento importante ed attuale in vista della sua possibile applicazione in processi economicamente vantaggiosi e a basso impatto ambientale.¹⁻³ Un obiettivo sia della ricerca accademica che di quella industriale è l'ottenimento di nuovi sistemi catalitici che possiedano attività più elevata rispetto a processi catalizzati semplicemente da TiO_2 . Le ftalocianine e le porfirine possono essere usate come catalizzatori in molte reazioni di ossidazione.^{4,5} Saranno presentati risultati ottenuti nei nostri laboratori che indicano che campioni di TiO_2 policristallino impregnati con Cu(II)-ftalocianine sono più fotoattivi rispetto al corrispondente supporto nei confronti della degradazione fotocatalitica del 4-nitrofenolo in acqua.⁶ Inoltre saranno anche mostrati risultati più recenti riguardanti sia l'attività fotocatalitica di TiO_2 policristallino impregnato con varie metallo-porfirine o metallo-ftalocianine.

1) D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993.

2) M. Schiavello (Ed.), Heterogeneous Photocatalysis, Vol. 3 Wiley Series in Photoscience and Photoengineering, Wiley, Chichester, 1997.

3) A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello in L. Palmisano (Ed.), Processi e Metodologie per il Trattamento delle Acque, Spiegel, Milan, 2000, p. 237.

4) V. Hequet, P. Le Cloirec, G. Gonzalez, B. Meunier, Chemosphere 41 (2000) 379.

5) A. Sorokin, B. Meunier, Chim. Ind. 77 (1995) 151 and references therein.

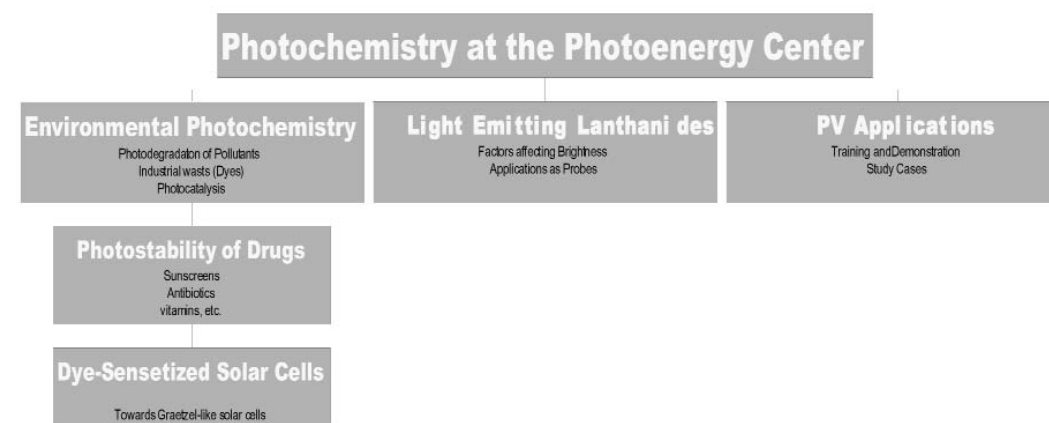
6) G. Mele, G. Ciccarella, G. Vasapollo, E. Garcia Lopez, L. Palmisano, M. Schiavello, 38th IUPAC Congress, World Chemistry Congress, Brisbane, Australia, 1-6 July, (2001) OE47.

ENVIRONMENTAL PHOTOCHEMISTRY IN EGYPT: RESEARCH DIRECTIONS AT THE PHOTOENERGY CENTER OF AIN SHAMS UNIVERSITY

M. S. A. Abdel-Mottaleb

*Photoenergy Center and Department of Chemistry, Faculty of Science,
Ain Shams University, Abbassia, Cairo, Egypt*
Fax: + 202 634 7683, **Email:** solar@link.net

Photocatalytic degradation of some pollutants that may occur in industrial waste streams is one of the important fields we at the Photoenergy Center are concerned with. This lecture will report on our recent results in this field and its impact on the environment.



Furthermore, our recent activities in the field of photochemistry (as shown in the chart above) and related subjects such as photovoltaics will be represented. Sustainable development in clean environment is our ultimate goal.

Acknowledgements: Financial support from INCA Consortium within the SISIFO Project “Remediation of contaminated soil” is acknowledged.

THE INTEGRATED MONITORING OF AN AREA AFFECTED BY AN INDUSTRIAL CONTAMINATION SOURCE

Luciano Morselli, Michele Bartoli, Roberto Mezzogori, Fabrizio Passarini
Università di Bologna, Dip. di Chimica Industriale, v.le Risorgimento 4, 40136 Bologna

The application of an Integrated Environmental Monitoring System is an innovative approach for the understanding of impacts due to a heavy contamination source. This approach has been applied in order to study the environmental impact of a Municipal Solid Waste Incinerator (A.M.I.A. S.p.A., Rimini). The zones of maximum pollutant depositions were calculated by means of mathematical dispersion models, applied in the specific geographical and meteorological situation. A monitoring network, according to these simulations, was set up, consisting in three sites for the sampling of wet and dry atmospheric depositions, and six for superficial soil and vascular plants. Heavy metals were chosen as Environmental Indicators, being typical micropollutants coming from incineration plants. In atmospheric bulk depositions also the most important organic pollutants (PCDD/F, PCB, PAH) were assessed. The technical procedures adopted were the most updated, referring to official methodologies, or derived from the latest analytic researches, or even specially studied in our Department. The entire monitoring procedure was validated using deposition flux data, and by means of a statistical elaboration (Principal Component Analysis), a similarity between samples of emissions and of superficial soil (and, to a smaller extent, of depositions and vegetation), was found out. The organic pollutants studied resulted slightly more concentrated in comparison with rural areas, but considerably lower than heavily affected areas (e.g., Porto Marghera, Venice).

Acknowledgements: Financial support from INCA Consortium within the SISIFO Project “Remediation of contaminated soil” is acknowledged.

THE INTEGRATED MONITORING OF AN AREA AFFECTED BY AN INDUSTRIAL CONTAMINATION SOURCE

Luciano Morselli, Michele Bartoli, Roberto Mezzogori, Fabrizio Passarini
Università di Bologna, Dip. di Chimica Industriale, v.le Risorgimento 4, 40136 Bologna

L'applicazione di un Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale è un approccio innovativo per la comprensione degli impatti derivanti da una significativa fonte di contaminazione. Questo approccio è stato applicato per studiare l'impatto ambientale di un Inceneritore di Rifiuti Solidi Urbani (A.M.I.A. S.p.A. Rimini). Le zone di massima ricaduta degli inquinanti sono state calcolate mediante l'uso di modelli di dispersione matematici, applicati nella specifica situazione geografica e meteorologica. Sulla base di queste simulazioni, è stata messa a punto una rete di monitoraggio consistente in tre siti per il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche secche ed umide e sei siti per suolo superficiale e piante vascolari. Come Indicatori Ambientali sono stati scelti i metalli pesanti, essendo tipici micro-inquinanti tipici derivanti dagli impianti di incenerimento. Sono stati inoltre determinati i flussi dei principali inquinanti organici (PCDD/F, PCB, IPA) nelle deposizioni totali. Le procedure adottate sono le più aggiornate, riferite a metodologie ufficiali, o derivate dalle ultime ricerche in campo analitiche, o anche studiate appositamente nel nostro Dipartimento.

Dai dati dei flussi di deposizione è stata validata tutta la procedura di monitoraggio e mediante un'elaborazione statistica (Analisi delle Componenti Principali) si è riscontrata una similarità dei campioni di emissioni con quelli di suolo superficiale (ed in minor misura con le deposizioni e la vegetazione). Gli inquinanti organici studiati sono risultati presenti in concentrazione di poco superiore a quella riscontrabile in aree rurali e decisamente inferiore ad aree fortemente esposte (es., Porto Marghera, Venezia).

TRANSPORT OF CADMIUM THROUGH A NATURAL POROUS MEDIUM: INFLUENCE OF THE SOLID/LIQUID INTERFACE PROCESSES

Annalisa Bianchi¹, Marco Petrangeli Papini¹, Philippe Behra², Mauro Majone¹ e Mario Beccari¹

¹*University of Rome “La Sapienza” – Department of Chemistry - P.le Aldo Moro, 5 – 00185 Rome - Italy*

²*Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, Site de Rangueil : 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE Cedex 4 - France*

The mobility of micropollutants through aquifers is strongly affected by physico-chemical characteristics of both phases in contact, liquid and solid. In these saturated media, the solid phase is in large excess with respect to the liquid one, and thus, the extent of the interaction is mainly controlled by mineralogical and surface composition and on its chemical activity. Modifications in the surface properties, type and number of available sites, are related to solid-liquid interactions, and may finally affect the behaviour of contaminants, such as heavy metals, which are present in the aquifer systems. Therefore, information concerning the properties of such a complex system is important to predict the fate of contaminant and to preserve the quality of our drinking water. By this regard, modelling heavy metals transport in saturated media is an important step in the selection of the most appropriate technology for groundwater remediation.

A transport model has to represent either the hydrodynamic characteristic of the system, the physico-chemical interactions between both phases and the kinetics of the different processes. The monodimensional advection-dispersion (AD) equation can well predict transport behaviour for plug-flow like conditions in the case of reactive chemicals by coupling the description of the chemical interactions at the solid-water interface and by assuming that the system follows the Local Equilibrium Assumption condition (LEA).

In this study we present experimental results coming from cadmium transport experiments through a natural porous medium (quartz sand) and modelling calculation. Particular attention has been given to evaluating the influence of (hydr)oxide and clay dissolution on cadmium migration (as representative of heavy metals) and competition for adsorption sites.

Experimental laboratory set-up was a flow-through reactor (column type) fed with cadmium containing solutions. Hydrodynamic parameters, such as dispersion and mean pore water velocity, were determined directly from tracer tests, by a non linear regression of experimental data according to the AD model. Experiments were performed at constant pH (4.5) and fixed ionic strength (10^{-2} M of NaNO_3) by: (i) injecting several solutions with an increasing cadmium concentration until steady state condition was reached, (ii) feeding the column with a second metal, i.e. lead, which can compete for the adsorption sites (Figure 1). (Hydr)oxide and clays dissolution was monitored during all column tests by measuring total Fe, Al and Si in the effluent and by *ad hoc* factorial experiments. Breakthrough curves, solute concentration as function of time, determined in all the experiments, hold informations about the interactions at the interface. Fe dissolution significantly affect cadmium mobility through the aquifer material. This effect is interpreted in terms of competition for adsorption sites due to dissolved iron in the liquid phase. Mass balance showed a negligible decrease in the iron-containing sorption sites. Cd and Pb adsorption appeared to be highly specific with Pb more strongly retained. Pb and Cd competition

for at least one adsorption site allowed to explain the experimental behaviour (Figure 1). A transport model based on the AD-equation and coupled with the description of the interface processes made it possible to obtain a good representation of the experimental behaviour in a large range of experimental conditions.

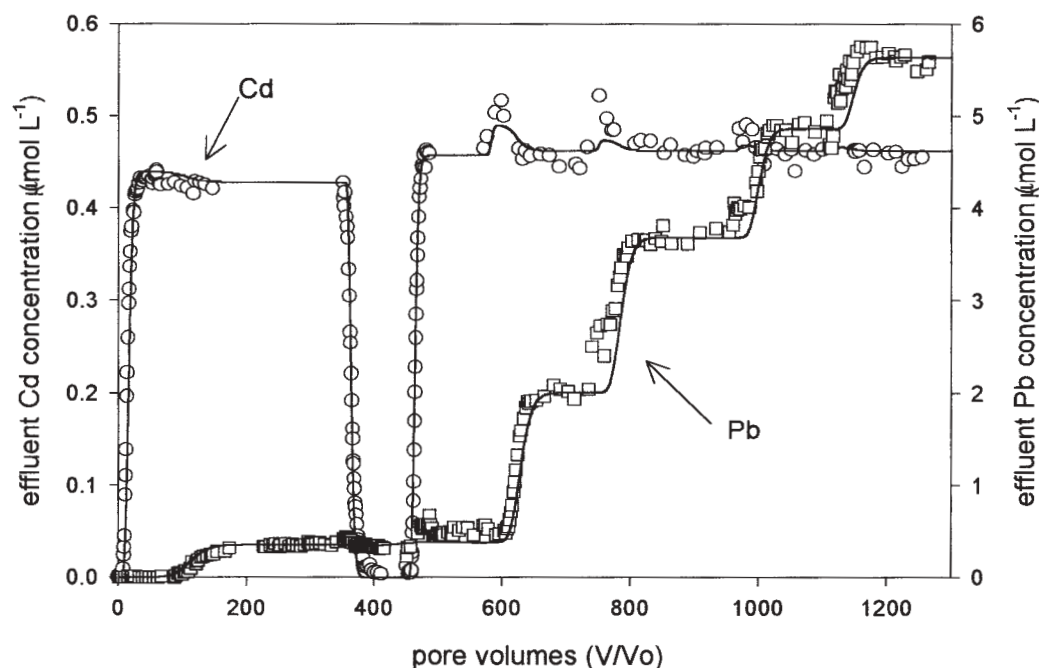


Figure 1 – Cadmium and lead competitive experiment: comparison between experimental data and model prediction (pH = 4.5, [NaNO₃] = 0.1 M).

TRASPORTO DI CADMIO ATTRAVERSO UN MEZZO POROSO NATURALE: INFLUENZA DEI PROCESSI ALL'INTERFACCIA SOLIDO/LIQUIDO

Annalisa Bianchi¹, Marco Petrangeli Papini¹, Philippe Behra², Mauro Majone¹, Mario Beccari¹

¹Università di Roma "La Sapienza" – Dip. di Chimica - P.le Aldo Moro, 5 – 00185 Roma - Italy

²Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, Site de Rangueil : 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE Cedex 4 - France

Il trasporto di microinquinanti, quali i metalli pesanti, attraverso acquiferi è un fenomeno particolarmente complesso e fortemente influenzato dalle proprietà chimico-fisiche di entrambe le fasi a contatto (liquida e solida). In mezzi porosi saturi la fase solida è in largo eccesso rispetto alla fase liquida pertanto le interazioni sono controllate in modo significativo dalla composizione mineralogica e superficiale della fase solida oltreché dalla sua reattività. Reazioni di precipitazione e/o dissoluzione possono fortemente modificare la reattività superficiale e la composizione della fase liquida a seguito del rilascio in essa di ioni i quali possono competere per i siti di adsorbimento e quindi influenzare la mobilità dei contaminanti stessi. Lo studio di tali sistemi è di particolare interesse per la previsione del destino dei contaminanti al fine della salvaguardia delle risorse idropotabili. A tale riguardo la modellizzazione della migrazione di microinquinanti in mezzi saturi è essenziale nella valutazione dell'appropriata tecnologia per il risanamento di suoli e acquiferi contaminati.

Lo studio del trasporto di una sostanza in un mezzo poroso saturo comporta la formulazione di un modello di trasporto che rappresenti sia le caratteristiche idrodinamiche del sistema che le interazioni chimico-fisiche tra le due fasi in contatto oltreché le cinetiche dei differenti processi in gioco. Per lo studio del trasporto di una sostanza in colonne di laboratorio si assume valida l'equazione dell'advection-dispersion (A-D) scritta in forma monodimensionale in cui si ipotizza che il fluido alimenti la colonna con un flusso a pistone. Per la descrizione delle interazioni chimiche all'interfaccia solido-liquida si assume valida la condizione di equilibrio locale (LEA, Local Equilibrium Assumption).

In questo lavoro vengono presentati i risultati relativi allo studio del trasporto di cadmio in un mezzo poroso naturale saturo (quartz sand). Particolare attenzione è stata posta alla valutazione dell'effetto che la dissoluzione di ossidi ed argille ha sulle modalità di migrazione del cadmio (come rappresentativo dei metalli pesanti) e alla competizione di altri ioni in soluzione per gli stessi siti di adsorbimento.

Le prove sperimentali sono state realizzate in colonne di laboratorio opportunamente impaccate con il materiale acquifero studiato ed alimentate con soluzioni contenenti cadmio. I parametri idrodinamici, quali la dispersione, la velocità media dei pori, sono stati inizialmente determinati attraverso esperimenti con tracciante tramite una regressione non lineare dei dati sperimentali in accordo con il modello dell'advection-dispersion. Gli esperimenti di trasporto sono condotti a pH 4.5 e a forza ionica 10⁻² M in NaNO₃, (i) alimentando la colonna con soluzioni a concentrazione crescente di cadmio fino a che non erano raggiunte le condizioni di stato stazionario; e (ii) alimentando la colonna con un secondo metallo (il piombo) il quale può competere per gli stessi siti di adsorbimento del cadmio (Figura 1). Durante tutti gli esperimenti è stata monitorata la dissoluzione di ossidi ed argille mediante la determinazione della concentrazione di Fe, Al e Si nell'effluente uscente dalla colonna ed attraverso una sperimentazione fattoriale ad hoc. Dalle curve di breakthrough, concentrazione di soluto in funzione del tempo si ricavano le informazioni

necessarie circa le possibili interazioni all'interfaccia. Il trasporto del cadmio attraverso il materiale acquifero è significativamente influenzato dalla dissoluzione degli ossidi di ferro presenti sulla superficie. A seguito della dissoluzione risulta trascurabile la diminuzione del numero di siti di adsorbimento contenenti ferro ma il ferro dissolto presente in fase liquida sembra competere per gli stessi siti di adsorbimento del cadmio. L'adsorbimento di cadmio e piombo sulla sabbia appare essere altamente specifico presentando il piombo un'affinità maggiore. Per modellizzare il trasporto simultaneo dei due metalli è necessario considerare almeno una tipologia di sito di adsorbimento su cui i due metalli competono. L'uso di un modello di trasporto basato sulla convezione-dispersione opportunamente accoppiato con la descrizione della interazione all'interfaccia (modello di complessazione superficiale, senza la correzione elettrostatica, comprendente la competizione per i siti di adsorbimento di cadmio, piombo e ferro proveniente dalla dissoluzione) ha consentito una ottima rappresentazione dei risultati sperimentali ottenuti.

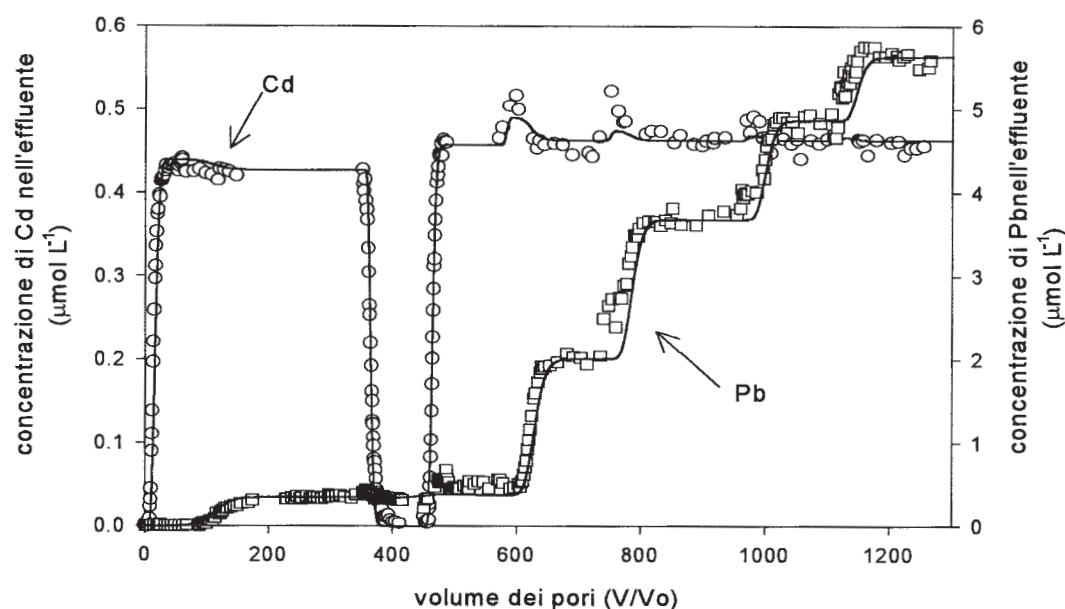


Figura 1 – Esperimento competitivo Cd e Pb: confronto tra i dati sperimentali e la previsione del modello (pH = 4.5, [NaNO₃] = 0.1 M).

DETERMINATION OF COPPER(II) COMPLEXATION CAPACITY OF NATURAL WATERS BY METAL ION SEPARATION ON A COMPLEXING RESIN, AND COMPARISON WITH OTHER METHODS

Maria Pesavento, Raffaella Biesuz, Giancarla Alberti, Michela Sturini, Antonella Profumo
Dip. Chimica Generale, Università di Pavia (Italy).

The relevance of the speciation in the environmental metal pollution is widely recognized, however its determination is only seldom performed in the routine environmental monitoring. This can be due in part to the fact that often the results are believed to be poorly comparable, also because different methods give different kinds of information, and detect different complexes. For this reason we thought it interesting to participate to an interlaboratory study, involving seven European Laboratories, each of which made use of its own method for the required determination. The aim of the exercise was to obtain information about the speciation, in terms of the concentration of the ligands present in the considered sample (CC, complexing capacity), and the conditional formation constant K_I .

Six natural water at different salinity and different composition were examined, together with one sample containing a known ligand (EDTA) and a blank. The samples were prepared in a qualified English Laboratory (1). Most laboratories used voltammetric methods, and only two of them applied methods based on the separation of the metal ion on a solid phase, a complexing resin. We were one of the laboratories which based their determination on this method.

The procedure has been previously described in the case of a drinking water (2), and was here used for all the samples, included those at high salinity. The titration of the copper (II) ligands (LT) was carried out by adding known amounts of copper(II) to the sample, and determining the concentration of copper(II) (c) adsorbed on the complexing resin Amberlite CG 50. It contains carboxylic groups, and its sorbing properties for copper(II) are known. The concentration of the ligand I (c_I , which is equal to the total capacity CC) and the conditional stability constant were evaluated from the relationship

$$\frac{c}{c_M - c} = \frac{K^* w}{K_I c_I V} + \frac{c}{c_I}$$

which is the usual Ruzic linearization (2) very low. c_M is the total concentration of copper(II) in the system, and K^* is the ratio of the concentration of the metal ion sorbed in the resin phase to the free metal ion in solution. It is constant in each titration, and it can be evaluated independently, if the adsorption equilibria are known.

The results obtained for c_I by all the participants were in acceptable agreement, while those for K_I were considerably different, by several magnitude orders. An explanation can lie in the fact that different ligands can be titrated by different procedures. For instance in the case of the LT by sorption on complexing resin the detection window is for complexes with reaction coefficient ranging from $10K^* w/V$ to $0.1 K^* w/V$. In any case it is interesting that the method here proposed was the only one to allow an acceptable evaluation of the conditional constant of the complex Cu-EDTA.

1 M. Gardner, WRC-NSF, Henley Road, Medmenham, Marlow, SL7 2HD, UK

2. M. Pesavento, G. Alberti, Wat. Res., 34 (2000) 4482-4492.

SOIL WASHING OF A CONTAMINATED SOIL BY NATURAL HUMIC SUBSTANCES.

P. Conte and A. Piccolo

Dipartimento di Scienze del Suolo della Pianta e dell'Ambiente, Via Università 100, 80055 Portici

A polluted soil from the ACNA site at Cengio in North Italy was extracted with two different methodologies as reported in Table 1. A mixture of Acetone/n-hexane (1:1) was used as extractant according to literature methods.

Table 1: Procedures used to extract the contaminated soil from the ACNA site

Procedure	Solvent	Time (min)
Soxhlet	Acetone/n-hexane (1:1)	4320
Sonication	Acetone/n-hexane (1:1)	12

Thin Layer Chromatography (TLC) analyses showed that Soxhlet extraction (72 h) provided higher recovery efficiencies of organic substances from the polluted soil as compared to the. sonication procedure (12 m). Soxhlet extract showed a larger number of TLC bands than that observed for sonication. This can be explained with the higher efficiency, though with longer time, of the Soxhlet technique that extracts strongly soil-bound compounds. Conversely, the milder sonication procedure only extracts loosely soil-bound organic materials.

A preliminary soil-washing was conducted with a solution of natural humic substances. Humic substances are natural surfactants and have already shown to increase significantly the bioavailability of chlorinated contaminants (Fava and Piccolo, 2002). A 1.5 mg.mL⁻¹ solution of sodium humate of Lignite origin was used to wash the contaminated soil (5:1 v/w). After a 24 hours shaking, the suspension was centrifuged and the soil residue was separated from the supernatant. The soil residue was then extracted by sonication with acetone/n-hexane as previously reported. TLC analyses showed that the efficiency recovery of the sonication procedure after humic soil-washing was comparable to that of the Soxhlet extraction obtained without the washing with natural humic surfactant. This indicates that the soil-washing with the humic solution increased the extraction of the strongly soil-bound organic substances even by the mild sonication procedure.

This work showed for the first time that the use of a natural surfactant such as a humic acid can provide an efficient recovery of organic contaminants by sonication and that is comparable to that obtained by using longer extracting procedures such as Soxhlet.

Riferimenti

Fava F. and A. Piccolo. 2002. Effects of humic substances on the bioavailability and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in a model soil. *Biotechnology and Bioengineering*, 7:204-211.

**THE CATALYSIS OF ORGANICS COMPOUNDS OXIDATION
IN AQUEOUS SOLUTION.
CATALYSIS AND ENVIRONMENT**

Prof. Abdelhak Kherbeche

*University Sidi Mohamed Ben Abdellah, Superior School of Technology of Fès, Department of
Process Genius, Laboratory of Catalysis and Environment, Rte of Imouzzar, BP. 2427,
Fès–Morocco, Fax : 212-556.60.05.88
E.mail : [E.mail : akerbec@iam.net.ma](mailto:akerbec@iam.net.ma)*

The natural resources, of which arrange the humanity remain limited, their management must be therefore economic and efficient, and this is how the world will be able to know a lasting development. It is there principles that characterize and conditions the development of the humanity. They have been put in exergue at the time of the united nation conference on the development to RIO in 1992.

In developing countries, even though the cost important the hold in account of the environment aspect remains a handicap, the gravity of the stake justifies the importance to grant to the resolution of problems. In Morocco, there is a will to put in room a political dynamic environmental having for action of basis the preservation of the natural habitat quality.

Among processes of rich worn-out water treatment in organic matter the catalytic oxidation process in aqueous solution in presence of hydrogen peroxide, is considered more like one as solutions adapted for the rich sewage depolution in organic matter. This process offers the advantage to oxidize the organic pollutants contrary to the other techniques as the adsorption, the coagulation and the flocculation that consist solely in transferring them of the liquid phase to the solid phase.

In this conference, after presentation of the environment in Morocco, we will speak of the process about the oxidation of the phenol on catalysts to basis of copper supported on the Moroccan natural clays in presence of hydrogen peroxide.

In the recent researches, we will permit to discuss some aspects most important of the catalytic oxidation in dilute solutions.

**HIGHLIGHTS OF THE STATE OF ENVIRONMENT IN EGYPT WITH SPECIAL
REFERENCE TO PRIORITY POLLUTANTS MONITORING PROGRAMME IN THE
AREA OF SUEZ CANAL**

**Mohamed Tawfic Ahmed
Professor of Environmental Science
Suez Canal University
Ismailia, Egypt**

Egypt is one of the most populated countries in Africa and the Middle East, with a population of around 67 millions. The vast majority of the population lives around the narrow strip of the Nile Valley and its Delta, while 95 % of the country is almost uninhabited. The congestion of Egyptians in that small part of the country, specially in the metropolitan areas has triggered a variety of environmental problems. The introduction of the Environmental Protection Law in 1994, and the establishment of the Ministry of Environmental Affairs, has marked a new era in which environmental issues have gained duly momentum.

One of the main objectives of the Ministry of Environment was to establish a base line information of the state of various environmental components and to improve the quality of living. Major monitoring programmes were launched to monitor coastal water quality in the Mediterranean, Red Sea, Gulf of Suez and Gulf of Aqaba around Egypt. Similar programme was launched to monitor water quality in the Nile, from Aswan on the south, all the way down to the Delta. One of the most successfully tackled problem was the management of industrial wastewater discharge into the Nile. A volume of around 100 million m³ was discharged into the Nile yearly. However, with the newly enforced regulation, industrial wastewater is no longer discharged into the Nile.

Moreover, the concentration of potential air contaminants, specially lead and particulate matters were monitored in both Cairo and Alexandria. A set of measures were taken to mitigate problems related to air quality, starting with big cities such as Cairo and Alexandria. Measures included the introduction of unleaded gasoline, the use of natural gas to fuel cars, removal of lead smelters from metropolitan areas and vehicle emission testing.

Universities and research institutes are also involved in mapping out base line information of contaminants concentrations in various environmental matrices. Being highly committed to environmental issues and community service, The Suez Canal University has had its share in monitoring and establishing the baseline information of some pollutant inventory in various environmental segments. Because of the diversified activities at the region of Suez Canal that include agriculture, industry and maritime activities, priority pollutants monitored in our programme were mainly residues of pesticides, industrial pollutants and petroleum hydrocarbons.

Residues of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyl PCBs and polycyclic aromatic hydrocarbons were monitored in foodstuff, water bodies, ground water, rain, soil and some marine organisms, to establish their level in these matrices. The impact of these residues was also looked upon at certain stages. In this respect residues of DDE and PCBs were monitored in blood serum of a group of women to establish whether exposure to DDT or PCBs is linked to breast cancer incidence.

Other studies have focused on residues of particular contaminants in market collected foodstuff, in an effort to improve processing and pesticide application. Samples were collected from markets around the Suez Canal area and their residues of particular contaminants were determined.

RECOVER OF METAL IONS BY MEANS OF TWO KINDS OF LIQUID MEMBRANES: SUPPORTED LIQUID MEMBRANES (SLM) AND FIXED SITE MEMBRANES (FSM)

A. Gherrou and H. Kerdjoudj

Laboratory of Hydrometallurgy and Inorganic Molecular Chemistry

USTHB- Faculty of Chemistry, POBOX 32 ELALIA, 16111 Algiers, Algeria

Fax: (213)21.247311; e-mail: agherrou@yahoo.fr

Industry generates large amounts of wastes which can harm nature and human health. Metal ions such as silver, zinc and copper are some of the harmful species found in industries wastes. In order to avoid the uncontrolled waste of this type of pollutants, it is necessary to develop techniques that allow their recovery and reutilization in the productive chain. Many of the conventional separation and concentration processes used in hydrometallurgy, such as precipitation, ion exchange with resins or solvent extraction are today reconsidered in view of their possible substitution with processes based on synthetic membranes. A supported liquid membrane (SLM) is expected to be one of the most efficient membranes for separation processes since the interface can selectively recognize one ion.

During the last decade, other than developing research activities in electrodialysis, Donnan dialysis, ion exchange on resins, ultrafiltration,...etc, we were interested to the recovery of silver, copper and zinc ions using SLMs made by a series of crown ethers. The fundamental parameters influencing the facilitated transport were determined and discussed. However, due to the lack of stability of these membranes, a new type of membranes based on the incorporating of a carrier agent on the matrix of polymer (called fixed site membranes (FSM)) is prepared and tested for the transport of the above cited metals. A significant stability was obtained. This new kind of membranes gives large perspectives of applications in hydrometallurgy.

FIRST YEAR MAIN RESULTS OF THE SEARCHES CARRIED OUT IN THE WITHIN OF THE NATIONAL ALIMENTARY AGRICULTURAL PLAN INCA

G.Giovannozzi Sermanni

University of the Tuscia Viterbo (PAN coordinator)

In the within of the searches based on the necessities of the sustainability and on the criteria of the green chemistry, co-ordinate searches have been lead for the use of olive oil mills waters (OOMW) and other agro industrial residues.

The obtained results have regarded:

- the optimisation of the laccase and Mn peroxidase production on OOMW, using the *Panus tigrinus* that it has shown high ability to metabolise OOMW coupled to good production of enzymes

- optimisation of the employment of above enzymes and appraisal of the influence of several parameters of reaction on the yields of the system, holding account of the seasonal period in which such treatments could be done, and of economy (Giovannozzi-Sermanni Unit .Viterbo1)

- use of isolated laccase and recombinant bacterial strains containing mono- and di-oxygenases overexpressed in micro structured systems, with the substrates dissolved in the continuous phase of micro emulsions water in oil. They have been converted from stabilized enzymatic systems in the watery phase of the micro emulsions. The obtained result have allowed to optimise biodegradation of water-insoluble and of elevated toxicity recalcitrant compounds, such as toluene, o-, m-, p-xylene, etilbenzene, naftalene, fenantrene, anthracene etc (Scozzafava: Florence Unit)

- use of mixed and pure bacterial strains to effectively biodegrade a wide monocyclic aromatic compounds from OOMW that concur mainly to the toxicity of them (Marchetti – Fava. Bologna Unit).

- new catalysts of methyltrioxyrhenium supported on various polymer matrices in a position to activate hydrogen peroxide like selective oxidant (Mincione U. Viterbo 2)

- use of the plant residues for the production of fine chemicals by means of oxidation of tocopherols (vitamin E), widely present in the reflues of tomato industry, to bioactive quinons(Unità. Viterbo 2: Mincione)

- widely diffused in plants flavonoids oxidised to bioactive quinons and lactones and tested as herbicides (Vt 2 in collaboration with Aliotta U Naples 2)

Search on tocoferols has been carried out in collaboration with U of Messina interested to characterize economically convenient sources of tocoferols. An analytical method that concurs their separation and dosage in oils peanut, maize vegetables, of colza, of cotton has been developed. Moreover it has been assessed that the pulp from citrus juices centrifugation is a good source of flavonoids, above all hesperidins and narirutine, and that can be used as substrate for the growth of *Trichoderma viride* and of *Geotrichum candidum* using fermentation SSF. The fermentation has given good results with the doubling of the protein amount after a 6-days growth (Micali University of Messina)

From how much over introduced the searches answer to the sustainability and green chemistry criteria and are premises for industrial applications.

RISULTATI DEL PRIMO ANNO DELLE RICERCHE SVOLTE NELL'AMBITO DEL PIANO AGRICOLO ALIMENTARE NAZIONALE INCA

G.Giovanazzi Sermanni

Università della Tuscia .Viterbo (Coordinatore PAN)

Nell'ambito delle ricerche basate sulle necessità della sostenibilità e sui canoni della green chemistry, è stata condotta una serie di ricerche coordinate per la utilizzazione delle acque reflue di frantoio e altri residui agroindustriali.

I risultati ottenuti hanno riguardato:

-ottimizzazione della produzione di laccasi e perossidasi manganese-dipendenti, largamente note per la loro vasta possibilità di utilizzazione , da acque di vegetazione, utilizzando *Panus tigrinus* che ha mostrato un'elevata capacità di metabolizzazione del refluo e apprezzabili produzioni di enzimi.

- ottimizzazione di impiego di detti enzimi e valutazione su essi della influenza di vari parametri di reazione e di criteri di economicità' del trattamento stesso.(Giovanazzi-Sermanni .Unità Viterbo 1)

-uso di laccasi e ceppi batterici ricombinanti contenenti mono- e di-ossigenasi overesprese in sistemi microstrutturati (micelle) con substrati che ,disciolti nella fase continua di microemulsioni "acqua in olio", sono stati convertiti da sistemi enzimatici stabilizzati nella fase acquosa delle microemulsioni. Sono stati ottimizzati processi biodegradativi riguardanti anche substrati recalcitranti poco idrosolubili e di elevata tossicità, quali toluene, o-,m-,p-xilene, etilbenzene, naftalene, fenantrene, antracene ecc (Scozzafava: Unità Firenze)

-ottenimento di colture batteriche miste e pure in grado di biodegradare efficacemente un ampio ventaglio di composti aromatici monociclici contenuti nelle acque di frantoio e che concorrono maggiormente alla tossicità delle medesime (Marchetti -Fava Unità Bologna).

-utilizzo dei reflui della lavorazione del pomodoro per la produzione di fine chemicals mediante ossidazione a chinoni bioattivi di tocoferoli (vitamina E) largamente presenti in tali reflui . La ricerca sui tocoferoli è stata svolta in collaborazione con l' U. dell'Università di Messina che ha messo a punto un metodo analitico che consente la loro separazione e dosaggio in oli di mais, di arachide, di colza, di cotone (**Unità. Viterbo 2: Mincione**)

-ossidazione di molecole flavonoidiche da residui vegetali a chinoni e lattoni bioattivi saggiati come erbicidi (U. Viterbo 2 in collaborazione con U. Napoli 2) -

-nuovi catalizzatori del metiltrirosso supportati su diverse matrici polimeriche in grado di attivare l'acqua ossigenata come ossidante selettivo (Viterbo 2).

La polpa di centrifugazione dei succhi agrumari ha dimostrato essere una buona fonte di flavonoidi, soprattutto esperidina e narirutina, ed essere usata quale substrato per la crescita del *Trichoderma viride* e del *Geotrichum candidum* usando la fermentazione SSF e ottenendo il raddoppio della quantità di proteine dopo sei giorni di fermentazione(Micali Unità di Messina)

Da quanto sopra presentato è evidente come le ricerche svolte in detto Piano rispondano pienamente ai criteri della sostenibilità e della green chemistry, e siano il presupposto per applicazioni tecnologiche ed industriali.

ATTIVITA' DEL LABORATORIO MICROINQUINANTI ORGANICI DEL CONSORZIO

Stefano Raccanelli, Maurizio Favotto, Tiziano Scarpa e Mauro Campeol

Consorzio INCA, Laboratorio M.O. Via della Libertà 5/12 30175 Marghera (VE)

Il Consorzio Interuniversitario Nazionale la Chimica per l'Ambiente (INCA) ha attivato, nel 1998, un laboratorio specialistico per l'analisi di microinquinanti organici integrato nella struttura del Parco Scientifico e Tecnologico di Venezia (VEGA).

Il laboratorio svolge attività scientifica (testimoniata da 9 pubblicazioni scientifiche e 18 comunicazioni a congressi in un triennio) e analisi conto terzi nel campo delle determinazioni chimico-analitiche

Ha instaurato rapporti preferenziali con importanti enti pubblici, primo fra tutti il Magistrato alle Acque di Venezia (MAV) per cui attualmente sta effettuando il monitoraggio dei microinquinanti organici negli scarichi civili e industriali.

Collabora con Thetis S.p.a nella valutazione ambientale della laguna di Venezia e opera per il Servizio Sanità Animale Igiene degli Allevamenti e Produzioni zootecniche della Regione Veneto nella qualificazione dei prodotti agroalimentari regionali.

Ha stipulato una convenzione con l'Agenzia Regionale per l'Ambiente (ARPAV) attraverso la quale fornisce analisi specialistiche di microinquinanti organici su campioni di suolo, sedimento, acqua, emissioni, nonché la formazione di tecnici specializzati in queste analisi.

E' promotore del Circuito Italiano di Intercalibrazione sulle Diossine (CIND) arrivato alla terza edizione e a cui hanno partecipato 15 laboratori italiani e 31 laboratori esteri.

Tale iniziativa ha permesso, per la prima volta in Italia, ai laboratori nazionali di confrontarsi fra loro, con gli omologhi internazionali, nella analisi dei 17 congeneri delle PCDD/F e dei 12 PCB diossina-simili utilizzando due Materiali di Riferimento reali ottenuti per omogeneizzazione di ceneri di inceneritori RSU e di sedimento della laguna di Venezia

Il laboratorio Microinquinanti Organici è dotato di strumentazione sofisticata che permette di seguire e sviluppare metodologie analitiche altamente sensibili e selettive per la determinazione dei microinquinanti organici a livello di ultratracce:

- Spettrometro di Massa ad Alta Risoluzione (HRGC/HRMS Autospec Ultima);
- Spettrometro di Massa a Bassa Risoluzione (HRGC/LRMS/MS Saturn 2000);
- Purificatori automatico per campioni (2 Power-Prep, 2 Dioxin-Prep);
- Estrattore rapido per solidi a basso uso di solventi ;
- Sistema INFILTREX per campionamento di alti volumi di acqua

Il Sistema Nazionale per l'Accreditamento di Laboratori (SINAL) ha accreditato, dal 2000, il Laboratorio Microinquinanti Organici del Consorzio INCA (numero 0298) per la determinazione dei seguenti: Policlorodibenzodiossine/furani (PCDD/F), Policlorobifenili (PCB), Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Esaclorobenzene (HCB).

Nel primo triennio di attività sono state effettuate tramite spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRMS) più di 5000 analisi di microinquinanti organici nelle varie matrici:

2000 di PCDD/F - 1500 di PCB - 750 di HCB - 550 di IPA - 300 altri POP

Posters

TiO₂ NANOPARTICLES: PREPARATION, CHARACTERISATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN LIQUID-SOLID SYSTEMS

M. Addamo¹, V. Augugliaro¹, A. Di Paola¹, E. García-López¹, V. Loddo¹, G. Marcì¹, R. Molinari², L. Palmisano¹, M. Schiavello¹

¹Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali,
Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, 90128, Palermo (PA), Italy

²Dipartimento di Chimica ed Ingegneria dei Materiali, Università della Calabria,
Via P. Bucci, 87030 Rende (CS), Italy

ABSTRACT: Recently a growing interest is focused on the study of nanoparticles and nanostructured materials that have shown great promise in advancing a range of technologies [1]. Nanoparticles are presently synthesised on an industrial scale by an expensive evaporation/condensation process [2]. Preparation of this materials with sol-gel process could offer several advantages like simple, lower cost technology and lower processing temperatures [3,4]. The aim of this work was to obtain nanostructured samples of TiO₂ in order to compare their photocatalytic activity in liquid-solid regime with that of polycrystalline TiO₂ powders. The samples have been characterised by X-ray diffractometry (XRD), specific surface area determinations using the BET method (BET), measurements of the point of zero charge (PZC), scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Photocatalytic activity of the samples was tested with a probe reaction, i.e. 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium. Preliminary results will be discussed.

RIASSUNTO: Recentemente grande interesse è stato dedicato allo studio di nanoparticelle e materiali nanostrutturati che si sono dimostrati molto promettenti in numerose tecnologie [1]. Attualmente nanoparticelle sono preparate su scala industriale mediante un costoso processo di evaporazione-condensazione [2]. La preparazione di questi materiali mediante procedimenti sol-gel può offrire numerosi vantaggi perché questa tecnologia è a basso costo e sono sufficienti temperature di processo più basse [3,4]. Obiettivo di questo lavoro è stato quello di ottenere campioni nanostrutturati di TiO₂ per confrontare la loro attività fotocatalitica in regime liquido-solido con la fotoattività di polveri policristalline di TiO₂. I campioni sono stati caratterizzati mediante diffrattometria ai raggi X (XRD), determinazione dell'area superficiale specifica, misure del punto di zero carica (PZC), microscopia a scansione elettronica (SEM) e spettroscopia di riflettanza diffusa (DRS). L'attività fotocatalitica dei campioni è stata studiata con una reazione prova, cioè la fotodegradazione del 4-nitrofenolo in mezzo acquoso. I risultati preliminari saranno discussi.

[1] R. Dagani, *Chem. Eng. News*, November, **18** (1992).

[2] R.W. Siegel and J.A. Eastman, *Mater. Res. Symp. Proc.* **132**,3 (1988).

[3] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).

[4] G. Facchin, G. Carturan, R. Campostrini, S. Gialanella, L. Lutterotti, L. Armelao, G. Marcì, L. Palmisano, A. Sclafani, *J. Sol-Gel Science Technol.*, **18** (2000) pp. 29-59.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A RESPIRATORY BASED PROTOCOL FOR MONITORING AND CONTROL OF CONTAMINATION LEVELS IN SOILS

Federico Aulenta, Mauro Majone, Marco Petrangeli Papini, Cristian Sampaolesi & Mario Beccari
Dp.to di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza", P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma

Recently the problem of land reclamation and contaminated sites remediation has become of great concern especially for its dimension and economical implications.

In this framework, the aim of the present research is the development and in field application of a standardised protocol of respirometric tests that will provide both a prompt and integral evaluation of contamination levels and give indications about effects induced by contaminants on natural attenuation processes.

With this approach, contamination be evaluated from the reduction of biological activity of microbial consortia (microorganisms present in the soil and/or inocula from activated sludges) due to the presence of contaminated soils. Information provided by these tests are relevant not only because allow to determine contamination levels throughout the effects that they produce on specific receptors but also beacause give indications about possible bio-remediation strategies that can be implemented. Bio-remediation processes (natural attenuation, on-site, off-site treatments) can be infact simulated ad hoc in the respirometric tests.

A statistical experimental design (factorial design) have been used to evaluate the effect of 3 factors (e.g. presence of the soil, presence of a mixture of readily biodegradable substrates, presence of an inoculum), each taken at 2 levels (e.g. present/absent) on the microbial activity. Similar experiments will also be carried out in the presence of not contaminated soil and/or in the presence of eluates of the contaminated soils.

Results of all these tests will make it possible to individuate the more significative factors that, by means of the measurements of microbial activity, affect the evaluation of contamination levels. The results of respirometric tests will then be used for the development of a respirometry based protocol to be applied for the characterisation of a contaminated site

For this research, a contaminated soil from ACNA (Cengio) have been used.

This research activity have been carried out in cooperation between research units BO1 and R01.

SVILUPPO ED APPLICAZIONE DI UN PROTOCOLLO PER IL MONITORAGGIO ED IL CONTROLLO DELLA CONTAMINAZIONE DEI SUOLI MEDIANTE SISTEMI RESPIROMETRICI

Federico Aulenta, Mauro Majone, Marco Petrangeli Papini, Cristian Sampaolesi & Mario Beccari
Dp.to di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza", P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma

Negli ultimi anni la tematica del risanamento ambientale dei siti contaminati è divenuta, una delle questioni di preminente interesse nazionale ed internazionale, soprattutto nei paesi industrializzati, sia perché la bonifica è uno strumento di salvaguardia delle risorse ambientali e di tutela della salute pubblica, sia perché il fenomeno appare di proporzioni economiche rilevanti.

In questo contesto si colloca la presente ricerca che propone lo sviluppo e la possibile applicazione su campo di un protocollo standardizzato di test respirometrici che consentano da un lato una valutazione complessiva dello stato di contaminazione del suolo e dall'altro di valutare gli effetti indotti dai contaminanti stessi sui processi di attenuazione biologica (naturale o meno). Il protocollo di test respirometrici oltre a consentire un primo screening della biotrattabilità e biodegradabilità aerobica del suolo oggetto di studio, potrà essere anche funzionale ad un monitoraggio in-situ di un eventuale intervento di bonifica.

Nell'approccio proposto, tale valutazione avviene attraverso la misura di attività biologica (espressa come velocità di consumo di ossigeno) da parte del suolo per la presenza di microrganismi autoctoni e/o la misura dell'attività biologica consentita in presenza del suolo stesso a consorzi microbici selezionati. In entrambi i casi, vengono determinati gli effetti complessivi esercitati dai contaminanti sui microrganismi presenti nel suolo o ad esso addizionati. L'informazione acquisita è rilevante e significativa in quanto non solo consente di valutare il grado di contaminazione attraverso l'effetto su recettori particolarmente sensibili ma anche fornisce indicazioni su possibili strade di decontaminazione biologica. Tali strade (dalla attenuazione naturale a tecnologie on-site e off-site), possono essere opportunamente simulate attraverso le condizioni operative dei test.

Le prove respirometriche sono tipicamente organizzate secondo piani fattoriali di tipo 2³, con tre fattori sperimentali (ad es. suolo contaminato, inoculo esterno, miscela di substrati biodegradabili) presi a due livelli (ad es. presente/assente) con lo scopo di valutare l'effetto dei differenti fattori sull'attività dei consorzi batterici. Le prove vengono anche condotte in presenza di suolo non contaminato e/o in presenza di eluati degli stessi suoli. Dal confronto interno tra i risultati di questi test sarà possibile individuare quei fattori, tra quelli investigati, che risultano particolarmente significativi nella efficace determinazione dell'effetto provocato da una contaminazione su specifici recettori, siano essi i microrganismi già presenti nel suolo o sia invece una biomassa utilizzata ad hoc. Sulla base dei fattori che risulteranno più significativi verrà sviluppata la struttura del protocollo di test da utilizzare per la caratterizzazione di un sito contaminato. Tutte le attività sperimentali sono state condotte su un campione di suolo (circa 10 Kg) proveniente dal sito ACNA di Cengio corrispondente al sondaggio A5 136 B. La ricerca è svolta in stretta collaborazione tra le unità RO1 e BO1.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY CATALYSIS FOR THE VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES

Enrico Mincione, Raffaele Saladino, Roberta Bernini, Veronica Neri, Manuela Cortese

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Via S. Camillo de Lellis s.n.c., 01100 Viterbo - Italy; e-mail: MINCIONE@UNITUS.IT; SALADINO@UNITUS.IT

Treatment of industrial wastes is of pivotal importance for environmental concerns because of the presence of aromatic compounds resistant to biodegradation.¹ An interesting alternative to classical treatments of industrial wastes is the "valorisation" concept, that is the conversion of organic pollutants into fine-chemicals or drugs. In this communication we describe different examples of industrial wastes valorisation; wastes produced from olive-oil manufacture (namely ARF), wastes produced from tomato and corn manufactures, and wastes produced from citrus fruit manufacture. In all described cases environmentally friendly catalytic systems based on the eterogenation of methyl rhenium trioxide (MeReO₃) on low cost and easily available polymeric supports have been applied. Such systems are able to activate hydrogen peroxide as oxygen atom donor and retain their catalytic activity for several cycles of reactions. Organic solvents or water can be used as reaction medium. ARF contains appreciable amounts of low molecular weight phenols such as tyrosol and hydroxytyrosol that is a relevant natural antioxidant compound. As an example of ARF valorisation the selective transformation of tyrosol to hydroxytyrosol (*ortho*-hydroxylation of the aromatic moiety) is reported. This transformation has been performed under environmentally friendly conditions using water as reaction solvent, and diluted H₂O₂ as oxygen atom donor. Wastes from tomato and corn manufactures contain the vitamine E complex that is a mixture of tocopherol and tocotrienol derivatives. These compounds are characterised by high antioxidant activity². Tocopherols may be also transformed to corresponding tocopheryl quinone and hydroquinone derivatives that have several biological activities³. An efficient synthesis of these derivatives is reported under "green-chemistry" conditions. Finally, the selective Bayer-Villiger rearrangement of several flavonoids modelling the components of wastes from citrus fruit is also reported beside to their biological activity against germination and apoptosis processes.

¹ Carlini, M. CEEP/Ambiente (suppl.), 1992, 31

² K. U. Ingold, G. W. Barton J. Am. Chem. Soc. 1981,103, 6472.

³ a) D. G. Conwell Lipids 1998, 33, 295; b) D. E. Thorton Free radical biology and Medicine 1995, 18, 963.

CATALISI AMICA DELL'AMBIENTE PER LA VALORIZZAZIONE DEI REFLUI AGROINDUSTRIALI

Enrico Mincione, Raffaele Saladino, Roberta Bernini, Veronica Neri, Manuela Cortese

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Via S. Camillo de Lellis s.n.c., 01100 Viterbo - Italy; e-mail: MINCIONE@UNITUS.IT; SALADINO@UNITUS.IT

Lo smaltimento dei reflui inquinanti provenienti dall'industria agro-alimentare rappresenta un grave problema per l'ambiente a causa della presenza di composti aromatici resistenti al trattamento biologico⁴. Un'interessante alternativa ai trattamenti classici è la valorizzazione degli inquinanti organici tramite loro trasformazione in prodotti della chimica fine o in farmaci.

Si descriveranno esempi relativi alle acque reflue di frantoio (ARF), ai reflui della lavorazione del pomodoro e del germe di grano, ed ai reflui della lavorazione degli agrumi. In tutti i casi descritti sono stati applicati sistemi catalitici amici dell'ambiente basati sulla etereogeneizzazione del metiltriossorenio (MeReO_3) su supporti polimerici di basso costo e di facile reperibilità. Tali sistemi sono in grado di attivare il perossido di idrogeno come ossidante primario e mantengono la loro attività catalitica per più cicli di reazione. Come mezzo di reazione possono essere usati solventi organici o acqua. Le ARF contengono composti aromatici fenolici a basso peso molecolare tra cui sono presenti il tirosolo e l'idrossitirosolo che ha attività antiossidante. Come esempio di valorizzazione di ARF è riportata la trasformazione selettiva del tirosolo in idrossitirosolo utilizzando condizioni ecocompatibili. Tale reazione è stata condotta sotto condizioni amiche dell'ambiente usando acqua come solvente di reazione, e H_2O_2 diluita come ossidante primario. I reflui della lavorazione del pomodoro e del germe di grano contengono il complesso della Vitamina E che è una miscela di tocoferoli e tocotrienoli. Questi composti sono caratterizzati da un'elevata attività antiossidante⁵. I tocoferoli possono essere anche trasformati nei corrispondenti tocoferilchinoni e idriochinoni che hanno un'importante attività biologica⁶. E' riportata un'efficiente sintesi di questi derivati sotto condizioni di "green-chemistry". Infine, è anche riportato il riarrangiamento selettivo di Bayer-Villiger di derivati flavonoidici componenti dei reflui della lavorazione degli agrumi accanto alla loro attività biologica contro la germinazione ed i processi apoptotici cellulari.

⁴ Carlini, M. CEEP/Ambiente (suppl.), 1992, 31

⁵ K. U. Ingold, G. W. Barton J. Am. Chem. Soc. 1981,103, 6472.

⁶ a) D. G. Conwell Lipids 1998, 33, 295; b) D. E. Thorton Free radical biology and Medicine 1995, 18, 963.

PACKED BED BIOFILM REACTORS FOR THE ANAEROBIC DIGESTION OF OLIVE MILL WASTEWATERS

Lorenzo Bertin, Fabio Fava, Leonardo Marchetti

DICASM, Faculty of Engineering, University of Bologna, Bologna, Italy.

Olive mill wastewaters (OMWs) are the aqueous effluent from the olive oil milling. Because of their high organic load, OMWs are wastes of environmental concern. The OMWs toxicity is mainly due to their content of phenolic compounds (hydroxylated and/or methoxylated benzoic, phenylacetic and phenylpropenoic acids and higher molecular weight polyphenols), which are toxic and recalcitrant to biodegradation and that therefore tend to persist in the effluent of the anaerobic digestion, often proposed for the disposal of this waste (1). In order to improve its effectiveness, some chemical and biological pre-treatments of OMWs have been developed; however, the persistence of phenolic compounds is still an open problem and it needs to be further examined (1,2). In a recent study, Beccari et al. (1,2) have developed an improved anaerobic digestion process (based on the use of freely suspended methanogenic bacteria in a stirred tank reactor) for the treatment of OMWs; the established process was very effective in the COD removal, but unable to satisfactorily biodegrade the OMW-phenolic fraction. The aim of this work was to study the possibility of improving the depurative performances of this process by passively immobilizing its methanogenic consortium in column reactors packed with granular activated carbon (GAC) and "Manville" silica beads (SB) (3). A preliminary study, addressed to test the GAC and SB capability of adsorbing part of the organic load of the OMW employed, showed that GAC is able to abiotically remove a significant amount of the original OMW COD and phenolic fraction. Two identical biofilm bioreactor systems (one packed with GAC and the other with SB) were then developed: they consisted of a glass column with an external jacket where water at 35°C was recycled, a recycle line which continuously moved the medium from the top to the bottom part of the column, an inlet line for fresh OMW at the bottom of the column and a "Mariotte" connected to the top of the column for monitoring the produced biogas. The performances of the two biofilm reactors was tested both in batch and then in continuous mode. The COD and the phenolic compounds of the OMW sent to the reactors were about 30.000 and 1.500 mg/l respectively. After 2 weeks of batch treatment, the occurrence of these compounds were respectively reduced by 84 and 95% in the GAC reactor, and by 48 and 53% in the SB reactor. In continuous mode, GAC reactor removed by 52. and 66% of the OMW COD and phenolic compounds at the dilution rate (D) of 0.027 h⁻¹. At the same D, SB reactor removed by only 10. and 23%, respectively, of the same OMW components. The biogas production was larger in the SB reactor than in the GAC reactor in batch mode, whereas the opposite result occurred in continuous conditions. These preliminary results suggest that the methanogenic consortium developed by Beccari et al.(2) can be also successfully employed in the state of immobilized cells and that its biodegradation potential can be significantly enhanced upon immobilization, especially on GAC.

1) Beccari M, *et al.* (1998) *Wat Sci Technol* 38: 53-60

2) Beccari M, *et al* (2000) *Proceedings of the First World Congress of the International Water Associations*

3) Bertin L, *et al* (2001) *Journal of Biotechnol* 87: 161-177

BIOREATTORI A LETTO IMPACCATO PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA DI ACQUE DI VEGETAZIONE

Lorenzo Bertin, Fabio Fava, Leonardo Marchetti

DICASM, Facoltà di Ingegneria, Università di Bologna, Bologna, Italia.

Le Acque di Vegetazione (AV) sono il refluo acquoso dalla produzione d'olio d'oliva. A causa del loro alto carico organico, le AV rappresentano un problema di carattere ambientale; la loro tossicità è principalmente dovuta alla presenza di composti fenolici (acidi benzoici, fenilacetici e fenilpropenoici, idrossilati e/o metossilati, e polifenoli a maggior peso molecolare) che sono tossici e recalcitranti alla biodegradazione e che quindi tendono a persistere nell'effluente della digestione anaerobica, spesso proposta per il trattamento di questo scarto (1). Allo scopo di migliorarne l'efficienza, sono stati sviluppati alcuni pre-trattamenti di tipo chimico e biologico; comunque, la persistenza dei composti fenolici è un problema ancora aperto e necessita di ulteriori investigazioni (1,2). Beccari *et al.* (1,2) hanno recentemente sviluppato e migliorato un processo di digestione anaerobica (basato sull'uso di batteri metanogenici liberamente sospesi in un reattore STR) per il trattamento delle AV; il processo era molto attivo nella rimozione di COD, ma non in grado di biodegradare in maniera soddisfacente la frazione fenolica delle AV. Lo scopo di questo lavoro è stato studiare la possibilità di migliorare le prestazioni depurative di detto processo immobilizzando il consorzio metanogenico impiegato in esso in reattori a colonna impaccati con granuli di carbone attivo (GCA) o silice "Manville" (GS) (3). Uno studio preliminare sulle capacità di GCA e GS di adsorbire parte del carico organico dell'AV impiegata ha mostrato che GCA è in grado di rimuovere abioticamente una significativa quantità del COD e dei fenoli originariamente presenti nell'AV. Sono stati sviluppati due identici reattori a biofilm batterico (uno impaccato con GCA e l'altro con GS), composti da una colonna di vetro con una camicia esterna in cui veniva fatta riciclare acqua a 35°C, una linea di ricircolo che trasportava in continuo il *medium* dalla cima al fondo delle colonne, una linea di ingresso per la AV sul fondo delle colonne e da una "Mariotte" collegata in testa ai reattori per monitorare il biogas prodotto. Le prestazioni dei due reattori sono state verificate sia in condizioni *batch* sia di regime continuo. La concentrazione del COD e dei fenoli della AV inviata ai reattori era rispettivamente circa 30.000 e 1.500 mg/l. Dopo due settimane di trattamento *batch*, la presenza di questi composti è stata rispettivamente ridotta dell'84 e 95% nel reattore con GCA, e del 48 e 53% in quello con GS. In continuo, nel reattore con GCA è stato rimosso il 52 e il 66% del COD e dei fenoli ad un valore di diluizione (D) pari a 0,027 h⁻¹. Allo stesso D, nel reattore con GS è stato rimosso solo il 10 e il 23% rispettivamente degli stessi componenti della AV. La produzione di biogas è stata maggiore nel reattore con GS rispetto a quello con GCA in *batch*; viceversa in regime continuo. Tali risultati preliminari suggeriscono che il consorzio metanogenico impiegato da Beccari *et al.* (2) possa essere utilizzato con successo in condizioni di cellule immobilizzate e il suo potenziale biodegradativo può essere significativamente aumentato tramite l'immobilizzazione, specialmente su GCA.

1) Beccari M, *et al.* (1998) *Wat Sci Technol* 38: 53-60

2) Beccari M, *et al.* (2000) Proceedings of the First World Congress of the International Water Associations

3) Bertin L, *et al.* (2001) *Journal of Biotechnol* 87: 161-177

AEROBIC BACTERIA OF OLIVE MILL WASTEWATER CAPABLE OF BIOCONVERTING MONOCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS (*).

Lorenzo Bertin, Diana Di Gioia, Fabio Fava, Leonardo Marchetti

DICASM, Faculty of Engineering, University of Bologna, Bologna, Italy.

Olive mill wastewater (OMW) has an high COD and displays phytotoxic effects as well as antibacterial activity (1). OMWs toxicity is mainly due to the so called "phenolic fraction", which consists of hydroxylated and/or methoxylated benzoic, phenylacetic and phenylpropenoic acids and of higher molecular weight polyphenols obtained through their oxidative polymerization (1). This fraction tends to persist to the anaerobic digestion treatment often employed to dispose OMWs (2). Recent studies have shown that it is possible to transform biologically the low-molecular weight aromatic compounds of such a phenolic fraction by using specialized aerobic bacteria (3,4,5). The metabolism of such compounds by aerobic bacteria may also result in the production of "fine chemicals" of great interest. The aim of this work was to isolate OMW-indigenous aerobic bacteria capable of metabolising the low-molecular-weight components occurring in OMWs in the perspective to obtain bacteria with the ability to bioconvert such undesired compounds into interesting chemicals. Seven bacterial strains capable of aerobically growing on a mixture of hydroxylated and/or methoxylated benzoic, phenyl acetic and phenyl propenoic acids in the absence of any other carbon and energy sources were isolated from OMW through culture enrichments; four of these isolates, i.e. the Gram negative strains AV1A, AV2A, AV5BG and AV6C, were characterized from the metabolic point of view, by paying particular attention to their capability of metabolising methoxylated benzoic acids, which are typically the most recalcitrant to biodegradation and abundant among OMW monocyclic aromatic compounds, and catechol and protocatechuic acid, which are usually produced as intermediate products of the biodegradation of aromatic compounds. The four selected strains were found to significantly metabolize five to eight of the monocyclic compounds tested, both in resting- and growing-cell conditions. Specific enzyme analyses of the same selected strains evidenced the occurrence of a) *O*-demethylating activities towards four methoxylated mono-aromatic acids in three of the four studied strains (strains AV1A, AV5BG and AV6C), 2) ring-cleavage activities towards protocatechuic acid in all the strains, and 3) a ring-cleavage activity towards catechol in strain AV6C. The isolates here described exhibit biodegradation potential towards mono-cyclic aromatic compounds of OMWs markedly broader and higher than that displayed by other aerobic bacteria described previously. These features make them excellent candidates for producing low-molecular-weight phenolic derivatives of some industrial interest from the OMW phenolic fraction.

1. Sayadi S, Allouche N, Jaoua M, Aloui F (2000) *Process Biochem* 35: 725-735

2. Beccari M, Majone M, Torrisi L (1998) *Wat Sci Technol* 38: 53-60

3. Bertin L, Majone M, Di Gioia D, Fava F (2001) *J Biotechnol* 87:161-177

4. Di Gioia D, Bertin L, Fava F, Marchetti L (2001) *Res Microbiol* 152: 83-93

5. Di Gioia D, Fava F, Bertin L, Marchetti L (2001) *Appl Microbiol Biotechnol* 55:619-626

(*)This research was sponsored by the Interuniversity Consortium "Chemistry for the Environment" (Italy) through the "Piano Nazionale 'La sostenibilità e la valorizzazione nel comparto dei residui agroindustriali'".

BATTERI AEROBICI SELEZIONATI DA UN' ACQUA DI VEGETAZIONE (AV) CAPACI DI BIOCONVERTIRE COMPOSTI MONOCICLICI AROMATICI (*).

Lorenzo Bertin, Diana Di Gioia, Fabio Fava, Leonardo Marchetti
 DICASM, Facoltà di Ingegneria, Università di Bologna, Bologna, Italia.

Le Acque di Vegetazione (AV) hanno un alto COD ed esercitano un'azione fitotossica ed antibatterica rilevante (1). La tossicità delle AV è principalmente dovuta alla cosiddetta “frazione fenolica”, costituita da acidi benzoici, fenilacetici e fenilpropenoici variamente idrossilati e/o metossilati e da altre molecole aventi maggior peso molecolare (polifenoli) formatesi attraverso la polimerizzazione ossidativa dei primi (1). Tale frazione tende a persistere alla digestione anaerobica spesso impiegata nel trattamento delle AV (2). Studi recenti hanno dimostrato che è possibile trasformare biologicamente i composti aromatici a basso peso molecolare della suddetta frazione fenolica mediante l'impiego di batteri aerobi specializzati (3,4,5). Il risultato del metabolismo aerobico di questi composti può anche essere la produzione di *fine chemicals* di grande interesse. Lo scopo di questo lavoro è stato quello di isolare batteri aerobi indigeni di AV in grado di metabolizzare i componenti a basso peso molecolare presenti in queste acque, nella prospettiva di ottenere forme microbiche capaci di bioconvertire detti composti indesiderati in molecole di interesse. A partire da una AV sono stati isolati, attraverso successive colture di arricchimento, sette ceppi batterici aerobici in grado di crescere su di una miscela di acidi benzoici, fenilacetici e fenilpropenoici, variamente idrossilati e/o metossilati, in assenza di altre fonti di carbonio ed energia; quattro di questi, e cioè i ceppi Gram negativi AV1A, AV2A, AV5BG e AV6C, sono stati caratterizzati dal punto di vista metabolico tenendo in particolare considerazione la loro capacità di metabolizzare acidi benzoici metossilati, che sono di norma i più abbondanti e recalcitranti alla biodegradazione tra i composti aromatici monociclici delle AV, ed il catecolo e l'acido protocatecuico, che sono generalmente gli intermedi chiave della biodegradazione dei composti aromatici. I quattro ceppi selezionati metabolizzano significativamente cinque degli otto composti monociclici provati, in condizioni culturali sia di cellule cresciute quiescenti (*resting-cells*) che di cellule proliferanti (*growing-cells*). Specifiche analisi enzimatiche condotte sui medesimi ceppi hanno evidenziato la presenza di a) attività *O*-demetossilasiche nei riguardi di quattro acidi metossilati saggiati su AV1A, AV5BG e AV6C), b) attività di apertura dell'anello aromatico dell'acido protocatecuico in tutti i ceppi, e c) attività di rottura dell'anello aromatico del catecolo in AV6C. I ceppi selezionati hanno mostrato potenzialità biodegradative verso i composti aromatici monociclici saggiati marcatamente maggiori a quelle osservate per i stessi composti con batteri aerobici precedentemente descritti in letteratura. Questi risultati suggeriscono che i quattro ceppi isolati e qui descritti sono eccellenti candidati per la produzione di derivati fenolici a basso peso molecolare di possibile interesse industriale dalla frazione fenolica delle AV.

1. Sayadi S *et al.* (2000) *Process Biochem* 35: 725-735
2. Beccari M *et al.* (1998) *Wat Sci Technol* 38: 53-60
3. Bertin L *et al.* (2001) *J Biotechnol* 87:161-177
4. Di Gioia D *et al.* (2001) *Res Microbiol* 152: 83-93
5. Di Gioia D *et al.* (2001) *Appl Microbiol Biotechnol* 55:619-626

STUDIES OF “BIOTREATABILITY” OF THE CONTAMINATED SOIL ACNA A5136B (*)

Fabio Fava, Lorenzo Bertin, Leonardo Marchetti
 DICASM, Faculty of Engineering, University of Bologna, Bologna, Italy.

Soil A5136B of ACNA site has a long story of contamination and, according to the analysis performed by the supplier, it contains (in mg/kg) chlorobenzene (~950), dichlorobenzenes (~600), dichloroanilines (~200), naphthalene (~800), 2-naphthol (180), along with significant concentrations of benzene, trichlorobenzenes, As and Hg. The aim of this study was to determine the actual “biotreatability” of this soil under laboratory-scale treatment conditions which resembling those more commonly used in the large-scale bioremediation of contaminated soils and by means of an integrated chemical-microbiological-ecotoxicological analytical approach. The soil was found to contain organic C, total N and total P at 38.6, 1.2, and 4.9 g/kg, respectively. It contained a large amount of heterotrophic aerobic cultivable bacteria (2×10^8 CFU/g), a part of which was capable of growing on naphthalene (9×10^7 CFU/g) and on 4-chloroaniline (7×10^7 CFU/g). Conversely, no bacteria capable of metabolising chlorobenzene was detected. Its pH was 7.36. A soil aliquot was supplemented with NH_4NO_3 to adjust its C:N ratio to 20:1. Four slurry-phase soil reactors (2 with the soil without NH_4NO_3 and 2 with the soil with this additive) (75 g of soil suspended in 0.3 l of water in 0.5 l-baffled reactors) along with 4 solid-phase soil reactors (2 with the soil without NH_4NO_3 and 2 with the soil with this additive) (150 g of soil in 0.5 l reactors) were developed and incubated (on a rotary shaker operating at 200 rpm the former and statically the latter) at $20 \pm 2^\circ\text{C}$. A large number of hydrophobic chlorinated organic compounds was found to occur in A5136B soil. No significant depletions or increases of the concentration of these pollutants were observed under both slurry- and solid-phase conditions, both in the absence and in the presence of exogenous nutrients, after 95 days of aerobic treatment. A significant release of chloride ions was generally observed in the slurry-phase reactors, both in the absence and in the presence of inorganic nutrients, after the same treatment time. The cultivable aerobic heterotrophic and naphthalene-degrading bacterial biomass originally detected in the soil were found to persist in the reactors (especially in the solid-phase ones) throughout the treatment. On the contrary, the indigenous biomass growing on 4-chloroaniline significantly decreased during the same treatment time under all treatment conditions. No significant depletion of the original soil ecotoxicity were observed after 95 days of treatment under all conditions by using the *Lepidium sativum* biomarker. The results currently available seem to suggest that soil A5136B is not “bioremediable” under aerobic conditions. In fact, despite the persistence of specialized cultivable bacteria along with the significant release of chloride ions detected in the reactors as results of the treatment, none depletion of the organic pollutants and of the ecotoxicity originally detected in the soil was observed in the slurry- and solid-phase reactors, both in the absence and in the presence of exogenous NH_4NO_3 , after 65 days of treatment. The poor “biotreatability” of the soil may be the consequence of its very high ecotoxicity, probably due, in turn, to its high content of a wide variety of organic pollutants and heavy metals.

(*) This research work was sponsored by the Interuniversity Consortium “Chemistry for the Environment” (Italy) through the “SISIFO” project.

STUDI DI “BIOTRATTABILITÀ DEL SUOLO CONTAMINATO ACNA A5136B (*)

Fabio Fava, Lorenzo Bertin, Leonardo Marchetti

DICASM, Facoltà di Ingegneria, Università di Bologna, Bologna, Italia.

Il suolo A5136B di ACNA è un suolo storicamente contaminato e, in accordo con le analisi pervenute, contiene (in mg/kg) clorobenzene (~950), diclorobenzene (~600), dicloroanilina (~200), naftalene (~800), 2-naftolo (180), oltre a significative concentrazioni di benzene, triclorobenzene, As e Hg. Lo scopo di questo studio era determinare l'effettiva “biotrattabilità” di detto suolo in condizioni di laboratorio che riproducessero quelle più comunemente impiegate nella “bioremediation” su larga scala di suoli contaminati, attraverso un approccio analitico chimico-microbiologico-ecotossicologico integrato. Il suolo aveva un contenuto di C organico, N e P totali rispettivamente pari a 38.6, 1.2, e 4.9 g/kg. Esso inoltre conteneva batteri eterotrofi aerobici coltivabili alla concentrazione di 2×10^8 CFU/g, parte dei quali in grado di crescere su naftalene (9×10^7 CFU/g) o su 4-cloroanilina (7×10^7 CFU/g). Al contrario, esso non conteneva batteri in grado di metabolizzare clorobenzene. Il suo pH era 7.36. Una aliquota del suolo è stata addizionata di NH_4NO_3 per aggiustare il rapporto C:N a 20:1. Con il suolo ammendato sono stati preparati quattro reattori a fase *slurry* (2 con suolo senza NH_4NO_3 e 2 con suolo cui detto additivo era stato aggiunto) (75 g di suolo in 0.3 l d'acqua in reattori da 0.5 l con frangiflutti) insieme a 4 reattori a fase fissa (2 con suolo senza NH_4NO_3 e 2 con suolo cui detto additivo era stato aggiunto) (150 g di suolo in reattori da 0.5 l), quindi incubati (in agitazione a 200 rpm i primi e staticamente i secondi) a $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Non sono state osservate significative variazioni delle concentrazioni dei composti organici clorurati originariamente rilevati nel suolo dopo 95 giorni di trattamento sia in *slurry* che in fase solida, sia in assenza che in presenza di nutrienti esogeni. Un rilascio significativo di cloruri è stato generalmente osservato nei reattori a fase *slurry*, sia in assenza che in presenza di nutrimenti organici, dopo lo stesso tempo di trattamento. La biomassa coltivabile eterotrofica e quella capace di degradare il naftalene originariamente rilevata nel suolo è risultata in grado di persistente nei reattori (specialmente in quelli a fase fissa) durante il trattamento. Al contrario, la biomassa indigena in grado di crescere su 4-cloroanilina è diminuita significativamente durante lo stesso tempo ed in tutte le condizioni di trattamento. Nessun calo dell'ecotossicità iniziale del suolo è stato osservato dopo 95 giorni di trattamento ed in tutte le condizioni usando come “biomarker” il *Lepidium sativum*. I risultati attualmente disponibili suggeriscono che il suolo A5136B non sia “biotrattabile” nelle condizioni aerobiche adottate nello studio. Infatti, nonostante la persistenza di microflora batterica coltivabile specializzata ed un significativo rilascio di ioni cloruro osservati nei reattori come risultato del trattamento, non è stato osservato alcun calo dei contaminanti organici e della ecotossicità del suolo al termine del trattamento, sia nei reattori in fase fissa che in quelli in fase *slurry*, in assenza ed in presenza di NH_4NO_3 esogeno, dopo 95 giorni di trattamento. La scarsa “biotrattabilità” del suolo può essere la conseguenza della sua elevata tossicità, a sua volta probabilmente dovuta ad un alto contenuto di una larga varietà di contaminanti organici ed inorganici.

(*)Questo lavoro di ricerca è stato finanziato dal Consorzio Interuniversitario “Chimica per l'Ambiente” attraverso il progetto “SISIFO”.

FLUID-DYNAMIC MODELLING OF SUBMERGED “DENSE” JETS

A. Cipollina, A. Bonfiglio, F. Grisafi, A. Brucato

Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali

Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

There are many cases of practical interest in which effluents characterised by a density higher than that of the receiving water body (“dense” effluents) are discharged. This may occur in several activity fields such as operation of desalination plants, exploitation and leaching of mineral salts domes, etc. In such situations the aim of designing an efficient outlet is obviously that of protecting the environment from its effects. Many studies have been undertaken so far for the much more frequent case of buoyant jets, with special regards to sewage treatment plant effluents, whereas only a few studies on the dispersion of dense jets can be found in the open literature.

The aim of the present work is to give a contribution to the field by providing new experimental data and an original simplified modelling approach. A preliminary attempt to use Computational Fluid Dynamics (CFD) techniques to model the heavy jet dispersion process, was also carried out.

As far as the experimental part is concerned, laboratory data on dense jet trajectories were obtained in a relatively small glass rectangular tank (length 150 cm, width 43 cm and height 60 cm). The jet density was made to vary by adding NaCl to water; in particular three different jet densities were investigated (1055, 1098, 1198 kg/m³). The environment fluid was always tap water kept at room temperature. Three different initial jet inclinations (30°, 45°, 60°) and four different nozzle diameters (1.12, 2, 3 and 4mm) were employed for the experimentation. The jet trajectory was revealed by a coloured tracer. Images of the jet were recorded by a digital camera, and then transferred to a PC for further processing, eventually resulting in a time averaged intensity field of the tracer.

The simplified model developed takes into account 5 variables: mean velocity, bulk mean concentration, density, inclination and width of the jet. The main assumptions are: a linear relation between concentration and density; a Gaussian distribution of velocities and concentrations; an entrainment flux proportional to the centre-line velocity. The model results in a set of three ordinary differential equations, that are easily solved by numerical methods. Trajectory co-ordinates are computed step by step while repeatedly updating the jet angle to the horizontal. Model results include information on the trajectory, spreading and dilution of inclined dense jets. In the entire investigated range, model predictions were found to agree very well with experimental data. Model predictions were also compared with recent literature experimental data on jet rise height and dilution level at the impact point, and a good agreement was found in both cases.

As regards the computational fluid dynamics approach, the computational domain was subdivided into several blocks. Each block was gridded in a different way in order to account for the diverse discretization needs at different distances from the jet nozzle. For the buoyancy effects the Boussinesq approximation was used. Computational results show that jet dispersion rate is grossly overestimated in the simulations carried out. This is likely to depend on the turbulence models here adopted (k- ϵ and RNG k- ϵ). Clearly further development is needed before CFD modelling of heavy jets becomes a reliable design tool.

MODELLAZIONE FLUIDODINAMICA DI GETTI PESANTI SOMMERSI

A. Cipollina, A. Bonfiglio, F. Grisafi, A. Brucato

Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali

Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

Nella pratica ingegneristica è possibile imbattersi in problematiche riguardanti lo smaltimento di effluenti ricchi di sali e aventi, quindi, una densità maggiore del corpo idrico ricettore in cui gli stessi devono essere scaricati. Questo accade, per esempio, nel caso di effluenti provenienti da impianti di dissalazione, di acque di processo di miniere o di effluenti salati provenienti da lavorazioni industriali. Sono molti gli studi sin qui intrapresi per il ben più frequente caso dei getti con tendenza al galleggiamento (come normalmente accade agli scarichi a mare degli impianti di trattamento di acque reflue) mentre in letteratura è possibile reperire solo pochi studi sulla dispersione dei getti con tendenza all'affondamento (getti "pesanti").

Scopo del presente lavoro è quello di dare un contributo in questo campo: (i) fornendo nuovi dati sperimentali; (ii) mettendo a punto un nuovo modello matematico semplificato; (iii) sperando un tentativo preliminare di impiego di un codice commerciale di fluidodinamica numerica per la simulazione dei getti in questione.

I dati di laboratorio sulla traiettoria di getti pesanti sono stati ottenuti utilizzando un recipiente rettangolare di vetro relativamente piccolo (150x43x60 cm³). La densità del getto è variata (1055, 1098, 1198 kg/m³) aggiungendo NaCl all'acqua. Il fluido circostante è sempre stato acqua di rubinetto mantenuta a temperatura ambiente. Sono state considerate tre differenti inclinazioni iniziali del getto (30°, 45°, 60°) e quattro diversi diametri dell'ugello (1.12, 2, 3 e 4 mm). La traiettoria del getto è stata rilevata per mezzo di un colorante e le pertinenti immagini sono state registrate con una videocamera digitale, per poi essere poi trasferite su un PC, ottenendo dopo un opportuno trattamento, un campo di intensità del tracciante mediato nel tempo.

Il modello semplificato qui sviluppato considera cinque variabili: velocità medie, concentrazioni medie di *bulk*, densità, inclinazione e larghezza del getto. Le principali ipotesi sono: relazione lineare tra concentrazione e densità; distribuzione Gaussiana delle velocità e delle concentrazioni; velocità di inglobamento proporzionale alla velocità della linea mediana. Il modello è costituito da un sistema di tre equazioni differenziali ordinarie, che sono facilmente risolvibili per via numerica. Le informazioni risultanti dalla modellazione riguardano la traiettoria, la diffusione e la diluizione del getto pesante inclinato.

In tutti i casi indagati, le previsioni del modello concordano assai bene con i dati sperimentali. Tali previsioni sono state, inoltre, felicemente confrontate con recenti dati sperimentali reperiti nella letteratura tecnico-scientifica e riguardanti l'altezza massima raggiunta dal getto e il livello di diluizione nel punto di ricaduta.

Per quanto attiene al tentativo preliminare di modellazione con metodi di fluidodinamica numerica, il dominio di calcolo è stato suddiviso in più blocchi, ognuno dei quali è stato grigliato diversamente, per adeguare la griglia alle variabili esigenze di discretizzazione. La *buoyancy* è stata modellata utilizzando l'approssimazione di Boussinesq. I risultati delle simulazioni evidenziano, rispetto ai dati sperimentali, una importante sovrastima della velocità di diluizione, probabilmente conseguente alla inadeguatezza dei modelli di turbolenza sin qui adottati (k- ϵ e RNG k- ϵ), con conseguente sottostima della ampiezza della gittata, dell'altezza massima raggiunta dal getto. L'approccio con metodi CFD necessita quindi di ulteriori sviluppi ai fini della sua utilizzabilità nella pratica progettuale.

PRODUCTION AND MANAGEMENT STRATEGIES OF SPECIAL AND INDUSTRIAL WASTE IN SARDINIA (ITALY)

R. Serra¹, A. Concas^{1,2}, G. Cao^{1,2}

¹*Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA), Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente" (INCA), P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy*

²*Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente", c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu 1-09010 Uta, Cagliari, Italy*

Special and industrial waste production and management in Sardinia (Italy), represents an important environmental concern. In fact, chemical, petrochemical refinery and metallurgical industries, commercial and services activities, generate millions of tons of hazardous and special wastes. This situation is emphasized by the fact that, these industries are not homogeneously distributed in the island, but often are localized in specific areas which are consequently subject to potential remarkable phenomena of soil, water and air pollution. An other aspect is that a new legislation has recently come into force related to waste management. This new legislation is different from previous ones in the sense that is based on the principles of recovery and recycling rather than disposal with the final aim of limiting at least for untreated wastes. The concept of passing from the landfill to recycling, puts the regional system in a situation that is very complicated to manage. Thus significant efforts are required by industries, local governments and community. The aim of this work is first to develop a base knowledge of the special and industrial waste management situation in Sardinia by analysing waste production from the qualitative and quantitative point of view. Secondly, to provide a guidance which defines a suitably strategy to manage special and industrial wastes. A further purpose of this work is to find proper initiatives directed to waste production prevention and to stimulate waste recycling by interfacing waste generators with waste reusers. To achieve this target, the work consists in:

- Analysis of waste production in Sardinia;
- Analysis of actual waste management practices in Sardinia;
- Development of guidelines for managing special and industrial waste in Sardinia;
- Analysis of treatment plants requirements;
- Estimation of new treatment plants capacities.

The results show that special and industrial waste production is concentrated in the province of Cagliari. In particular, industrial waste production in the province of Cagliari is about 93% of total industrial waste production. As far as the analysis on the industries, which produces special wastes, the results show a critical situation especially in the metallurgical field. This is due to the presence of alumina and lead-zinc industries which produce over one million of tons per year of hazardous and non hazardous waste corresponding to the 77% of the total regional production of industrial wastes actually disposed in suitable landfills. From the management practices point of view the study shows a lack of waste treatment plants to be used for material, recycling, transformation, detoxification and stabilization of special and industrial wastes. Several guidelines are proposed for different types of waste.

POLLUTION CHARACTERIZATION AND REMEDIATION HYPOTHESIS OF A SITE CONTAMINATED BY MINING ACTIVITY.

A. Concas⁽¹⁾, A. Cincotti⁽¹⁾, G. Delitala⁽²⁾, S. Soddu⁽²⁾, L. Fanfani⁽³⁾, G. Cao^{(1)*}

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Laboratorio di Cagliari del Consorzio Nazionale Interuniversitario “La chimica per l’Ambiente” e Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA), Piazza d’Armi, 09123 Cagliari, Italia. 2) Dipartimento di Ingegneria del Territorio (DIT), sezione di Geologia e Geofisica applicata, Piazza d’Armi, 09123 Cagliari, Italia. 3) Dipartimento di Scienze della Terra e CINSA, via Trentino 51, 09100 Cagliari, Italia.

Since the beginning of XIX century and up to 1992 an intensive mining extraction of zinc and lead minerals has been carried out in the hydrogeological basin of Rio Piscinas and Rio Irvi, which is located in the south west of Sardinia (Italy). Therefore, nowadays-serious environmental problems such as open mine shafts, subsidence areas and slope stability concerns are the results of the previous mining activity.

Moreover, as the mines closed and pumping stopped, firstly, the water fills in the abandoned tunnels in contact with metallic sulfides (i.e. iron sulfide). Secondly, local groundwater springs and surface water became acidic and contaminated by dissolved metals. The first part of this work consisted in the pollution characterization of tailing dumps, surface water and ground water, according to the following steps:

Geochemical analysis of surface and ground water;

Tailing characterization from a lithological, mineralogical, physical and chemical point of view;

Geotechnical investigation on dumps stability;

Surface and ground water hydraulic regime characterization;

Chemical and biological analysis of surface and ground water.

The second part of the work is characterized by the development of a possible remediation strategy based on the collected data.

SIMULATION OF ALKALI METAL CATION TRANSPORT THROUGH A POLYMER-INCLUSION MEMBRANE WITH CALIXCROWN CARRIER

A. Cincotti^{1,2} and G. Cao^{1,2,*}

¹ *Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA) Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale “La Chimica per l’Ambiente” (INCA) P.zza D’armi 09123 Cagliari, Italy* ²*Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale “la Chimica per l’Ambiente” c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy*

Selective cation transport by crown ethers and calixcrown synthetic carriers in various membrane systems represents an important topic in the field of environmental science and technology. The simulation of the corresponding alkali metal cation transport is mandatory to effectively design suitable membrane units.

To this aim, we develop a mathematical model which is based on the assumption that the overall flux from the source phase to the receiving one is limited by the rate of diffusion of the metal-cation carrier complex across the membrane. In particular, the model takes into account both the flux by molecular diffusion and the one induced by the electric field through the Nernst-Planck approach. The model reliability is tested against suitable experimental data. In particular, the model correctly predicts the complete extraction of the target cation when a salt of another cation not to be transported is added in large excess in the source phase.

SIMULAZIONE MODELLISTICA DEL TRASPORTO DI CATIONI ATTRAVERSO MEMBRANE POLIMERICHE CONTENENTI ETERI CORONA

A. Cincotti^{1,2} and G. Cao^{1,2,*}

¹ *Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA) Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" (INCA) P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy* ²*Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente" c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy*

Il trasporto selettivo di cationi attraverso membrane contenenti eteri corona è un metodo di separazione molto interessante ed importante nel campo delle scienze e delle tecnologie ambientali. A tal riguardo, la descrizione matematica del trasporto di cationi di metalli alcalini rappresenta un utile strumento nella progettazione di processi di separazione che fanno uso di membrane selettive. A questo scopo, è stato sviluppato un nuovo modello matematico basato sull'ipotesi che, da un punto di vista cinetico, il fenomeno limitante dell'intero processo sia costituito dal flusso diffusivo del catione attraverso la membrana. In particolare, il modello considera due contributi a questo flusso diffusivo: il contributo della diffusione molecolare e il contributo indotto dal campo elettrico, secondo il classico approccio di Nernst-Planck.

L'affidabilità del modello è stata verificata attraverso il confronto con opportuni dati sperimentali. In particolare, il modello è in grado di prevedere correttamente l'estrazione completa del catione che si intende separare quando si aggiunga, in grande eccesso, il sale di un altro catione alla soluzione sorgente.

SELECTIVE HYDROGENATION OF α,β -UNSATURATED ALDEHYDES OVER Pt-BASED CATALYSTS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM WASTE MATERIALS

C.Crisafulli, S.Scirè, S.Minicò, M. Gabriele Campisi, L. Solarino.

UdR INCA - Dip. Scienze Chimiche – Univ. di Catania–V.le A.Doria, 6 95125 Catania

The use of activated carbons (A.C.) as supports for metal catalysts is continuously spreading out in many reactions of industrial and environmental interest. The high surface area of these materials allows active metal species to be well dispersed on the surface, resulting in high catalytic activity even in the presence of small amount of metal. Moreover, due to the peculiar structure, A.C. can present reactive unsaturated or functional groups (carbonyl, carboxyl, ether, etc.) able to establish specific interactions with reactants, thus leading to catalytic performance, otherwise not easily achievable by using other conventional supports (silica, alumina, etc.). The properties of A.C., and hence of A.C. supported catalysts, have been found, however, to depend on the starting material and carbonization and activation conditions used for the preparation of A.C.

Following these considerations, here we report a study on the possibility of using Pt-based catalysts supported on A.C., prepared starting from various waste materials, for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes to the corresponding unsaturated alcohols. This reaction is of great industrial interest in so that the obtained unsaturated alcohols are valuable intermediates for cosmetic and pharmaceutical industries [1].

In the present work, the selective hydrogenation reaction has been investigated over A.C. supported Pt and Pt-doped catalysts (dopant= Sn, Pb, Fe, Cu) using low molecular weight α,β -unsaturated aldehydes (crotonaldehyde, methyl-crotonaldehyde) as model molecules. A.C. used as supports have been chosen among those prepared in our laboratory starting from various waste materials (almond shell, peach stones, exhausted olive husks, etc.) and adopting different preparation conditions in order to obtain A.C. with quite different chemico-physical and morphological properties. Catalytic results obtained on these catalysts have been compared to those of analogous Pt and Pt-doped systems on traditional supports (silica and alumina). Activity tests were carried out in the gas phase at atmospheric pressure in a fixed-bed microreactor in the 60-110 °C temperature range, analyzing the reaction products with an on-line gas chromatograph.

The obtained results have shown that A.C. supported undoped Pt samples exhibited activities and selectivities strongly dependent on the surface characteristics of the A.C., in accordance to that reported in the literature [1, 2]. In particular samples showing higher functionalization degree exhibited higher selectivity to unsaturated alcohols. Addition of dopants to Pt/A.C. have been found to remarkably modify the catalytic properties of the system, and mainly the distribution of reaction products, the effect of the dopant being related to the chemico-physical characteristics of the activated carbon used as support.

Bibliografia

1. P.Gallezot, P.Richard, Catal. Rev. Sci. Eng. **40**, 81 (1998).
2. F.Coloma, A.Sepulveda-Escribano, J.L.G.Fierro, F.Rodriguez-Reinoso, Appl.Catal. A **150**, 165 (1997)

IDROGENAZIONE SELETTIVA DI ALDEIDI α,β -INSATURE SU CATALIZZATORI A BASE DI Pt SU CARBONI ATTIVI OTTENUTI DA MATERIALI DI SCARTO

C.Crisafulli, S.Scirè, S.Minicò, M. Gabriele Campisi, L. Solarino

UDR INCA - DIP. SCIENZE CHIMICHE – UNIV. DI CATANIA–V.LE A.DORIA, 6 95125 CATANIA

L'utilizzo dei carboni attivi (C.A.) come supporti per la preparazione di catalizzatori metallici si sta sempre più affermando in molte reazioni di interesse ambientale ed industriale. L'elevata area superficiale di questi materiali consente un'alta dispersione della specie metallica determinando elevate attività anche in presenza di piccole quantità di metallo attivo. Inoltre, per la particolare struttura, la superficie dei C.A. può presentare insaturazioni e gruppi funzionali (carbonilici, carbossilici, eteri, etc.) in grado di dar luogo a specifiche interazioni con i reagenti, così da rendere possibili performance catalitiche non realizzabili con sistemi catalitici su altri supporti (silice, allumina, etc.). Comunque le proprietà dei C.A., e quindi dei catalizzatori ottenuti, sono fortemente dipendenti sia dal materiale di origine utilizzato che dalle condizioni di carbonizzazione ed attivazione impiegate nella fase di preparazione dei C.A.

Sulla base di quanto detto, in questo lavoro è stata valutata la possibilità di utilizzare catalizzatori a base di platino supportati su C.A., prodotti da materiali di scarto, nell'idrogenazione selettiva di aldeidi α,β -insature ai corrispondenti alcoli insaturi. Questa reazione è di rilevante interesse in quanto i prodotti ottenuti sono utilizzati in diversi settori industriali quali, ad esempio, quelli farmaceutico e cosmetico [1]. Per la reazione di idrogenazione, nel presente studio, sono state prese in considerazione aldeidi α,β -insature a basso peso molecolare (crotonaldeide e metilcrotonaldeide) quali molecole modello, utilizzando catalizzatori di Pt anche in presenza di adatti promotori (Sn, Pb, Fe, Cu). I C.A. utilizzati come supporto sono stati scelti tra quelli preparati nel nostro laboratorio da diversi materiali di origine (gusci di mandorle, noccioli di pesche, sansa esausta, etc.) ed in diverse condizioni operative così da ottenere materiali con differenti caratteristiche morfologiche e chimico-fisiche. I dati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi a sistemi analoghi su supporti tradizionali (silice ed allumina). Le prove di attività sono state condotte a pressione atmosferica in fase gas, tra 60 e 110 °C, utilizzando un microreattore a flusso continuo, on-line con il sistema analitico costituito da un gas-cromatografo.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che i catalizzatori monometallici di Pt supportati sui C.A. presentano attività catalitica e selettività fortemente dipendenti dalle caratteristiche superficiali del C.A., in accordo con quanto riportato in letteratura [1-2]. In particolare, i sistemi catalitici che presentano una maggiore funzionalizzazione, hanno evidenziano una più elevata selettività ad alcol insaturo. L'aggiunta di un promotore ha determinato un effetto sull'attività e sulla selettività del sistema dipendente sia dal metallo preso in considerazione che dalle caratteristiche chimico-fisiche del C.A. utilizzato come supporto.

Bibliografia

1. P.Gallezot, P.Richard, Catal. Rev. Sci. Eng. **40**, 81 (1998).
2. F.Coloma, A.Sepulveda-Escribano, J.L.G.Fierro, F.Rodriguez-Reinoso, Appl.Catal. A **150**, 165 (1997)

ECOSUSTAINABLE SONOCHEMICAL PROCESSES WITH HETEROGENIZED CATALYTIC SYSTEMS PALLADIUM/OLIGOAMIDES

Giampietro CUM,* Pio FAMULARI, Raffaele GALLO and Agatino SPADARO

Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali,

Universita' di Messina - Salita Sperone, 31 I-98166 Messina (Italy)

Recently polymer-based systems with immobilized reagents or catalytic metal complexes have become a subject of intensive research.

This communication deals with the preparation, characterization and applications of palladium derivatives supported on solid oligomeric arylamides. The catalysts would be of value in environmentally friendly processes; among other advantages, they can be recycled and easily removed from the reaction mixture to allow synthesis of products significantly less tainted by heavy metal impurities. The approach outlined to immobilization and phase separation of catalysts is advantageous for the production of fine chemicals, food additives and pharmaceuticals.

The oligomeric supports of the aromatic amide type are synthesized in our laboratory by co-polymerization between diamines and dichlorides, with or without sonication in the liquid phase (solution, emulsion). The different synthetic methods give rise to significant differences among the oligomeric species; a proper choice of the experimental parameters (temperature, concentration of the reagents and their molar ratios, sequence of mixing, etc.) allows to influence the morphological and structural characteristics of the oligomeric products. Pore geometry and distribution, specific surface, average molecular mass and ratio of -NH₂/-COOH end groups can be accordingly modified. Furthermore, when the reaction is performed under sonication, yields are improved and morphological properties are different, if compared with the usual interfacial polycondensation.

Catalytic systems are obtained by direct interaction of Pd(II) derivatives with the primary amino end groups of the above oligoamides to form coordination macrocomplexes, without a preliminary structural functionalization of the supporting species. The latter show remarkable chemical stability together with high mechanical and thermal resistance. Highly dispersed Pd(0) is obtained by ultrasounds induced reduction with formic acid.

The title catalysts have been fully characterized and their unusual properties have been successfully tested on different model reactions, such as hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds. As an example, higher activity and selectivity to styrene resulted when phenylacetylenes are sonicated at room temperature, in the presence of either hydrogen or formic acid.

In some cases, alternative pathways take place when our catalysts are used, instead of the traditional ones. Terminal or internal monoalkenes are converted to the corresponding alkynes by oxidative dehydrogenation under mild experimental conditions, without bond isomerization and/or ketone by production. Acetoxylation of cyclohexenes afforded almost exclusively the β -substituted derivatives instead of the preferred addition to the unsaturated bond. Moreover, if our reaction conditions are differently devised, the results outlined above revert towards the synthesis of the already known literature products.

FUNGAL DEGRADATION OF AROMATIC (MONO-, POLYCYCLIC AND ALOGENATED) HYDROCARBONS IN HEAVY METAL-CONTAMINATED SOILS

D'Annibale, A., Quarantino, D., Ricci, M., Persi, L., Saladino, R., Federici, F., Giovannozzi Sermanni, G., Petruccioli, M.

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.

Biological treatment technologies, aimed to remediation of contaminated soils, has seen broad and rising application over the last years. However, bioremediation is not a panacea and its technical applicability depends on a lot of factors such as, *e.g.*, type of contaminants, their bio-availability, history of the site and, particularly, presence of heavy metals. In this respect, the use of fungi (white-rot fungi, in particular) in soil bioremediation gives some advantages: these organisms, in fact, can produce extracellular oxidases able to reach pollutants with low availability. These enzymes, characterized by low substrate specificity, are able to oxidize (also by means of redox mediators) a wide range of aromatic compounds.

The present communication reports the first results on fungal bioremediation of a contaminated soil obtained from ACNA (Cengio, GE) site. This soil, heavily contaminated by aromatic compounds such as naphthalene, (mono-, di-, tri- and tetra-)chlorobenzene and dichloroaniline, contains also high concentrations of heavy metals including As, Hg and Cu over the allowed limits.

The biotreatment of the soil, amended with corn straw (20%, w/w), was performed using *Phanerochaete chrysosporium* NRRL 6361 or *Pleurotus pulmonarius* CBS 664.97 under stationary aerobic conditions. The experiment was carried out in duplicate with controls and under non-sterile conditions in order to assess the ability of fungi to compete with the indigenous microflora. The time course of CO₂ production by both fungi showed metabolic activity till ca. 25 days, while no significant activity was observed without fungal inoculum. Similarly, ergosterol and cell organic carbon determinations indicated absence or only traces of cell growth in the controls and higher fungal biomass concentration with *P. pulmonarius* CBS 664.97 (15.8 e 2954.1 µg/g of soil, respectively) than with *P. chrysosporium* NRRL 6361 (5.4 e 1549.7 µg/g).

During the biotreatment both the fungi produced oxidase activities: Mn- and lignin- peroxidases were detected in the water extract of the soil treated with *P. chrysosporium*, while Mn-peroxidase, laccase and aryl-alcohol-oxidase were present in that of *P. pulmonarius*. On the contrary, no activities were present in the controls.

For HPLC analysis, the biotreated soils were extracted by Soxhlet (hexane:acetone, 3:1 for 12 h). The chromatograms showed a marked reduction of the peaks both in the hydrophobic and hydrophilic zone. GC-MS analysis of the extracts are in progress.

DEGRADAZIONE FUNGINA DI IDROCARBURI AROMATICI (MONO-, POLICICLICI E ALOGENATI) IN SUOLI CONTAMINATI DA METALLI

D'Annibale, A., Quarantino, D., Ricci, M., Persi, L., Saladino, R., Federici, F., Giovanozzi Sermanni, G., Petruccioli, M.

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.

I trattamenti biologici finalizzati al risanamento di suoli contaminati hanno ampia e crescente applicazione. Tuttavia, il biorisanamento non è una panacea e la sua applicabilità dipende da vari fattori quali, ad esempio, tipo di contaminanti, la loro bio-disponibilità, la storia del sito e, in particolare, la eventuale presenza di metalli pesanti. In tal senso, l'uso di funghi ("white-rot" in particolare) offre alcuni vantaggi: questi organismi, infatti, producono ossidasi esocellulari che possono raggiungere composti inquinanti a bassa disponibilità; questi enzimi, caratterizzati da bassa specificità di substrato, sono inoltre capaci di ossidare (anche attraverso mediatori) una ampia gamma di composti aromatici.

La presente comunicazione riporta i primi risultati relativi al biorisanamento mediante funghi di un suolo contaminato proveniente dal sito ACNA (Cengio, GE). Questo suolo, fortemente contaminato da composti aromatici quali naftalene, (mono-, di-, tri- e tetra-)clorobenzene e dicloroaniline, conteneva anche alte concentrazioni di metalli pesanti, tra i quali As, Hg e Cu al di sopra dei limiti consentiti.

Il biotratamento era effettuato utilizzando *Phanerochaete chrysosporium* NRRL 6361 o *Pleurotus pulmonarius* CBS 664.97 in colture aerobie, in condizioni stazionarie, in presenza di paglia di mais come ammendante (20%, p/p). Le prove, in doppio e con le necessarie tesi di controllo, erano condotte in condizioni non sterili per valutare la competitività dei funghi inoculati. Le cinetiche di produzione di CO₂ indicavano, per entrambi i ceppi fungini, attività metabolica fino a circa 25 giorni, mentre in assenza di inoculo fungino non si osservavano attività significative. Le determinazioni del contenuto di ergosterolo e di carbonio organico cellulare dei suoli fornivano risultati concordi indicando maggiore crescita fungina da parte di *P. pulmonarius* CBS 664.97 (15,8 e 2954,1 µg/g di suolo, rispettivamente) rispetto a *P. chrysosporium* NRRL 6361 (5,4 e 1549,7 µg/g) e assenza o solo tracce di crescita nei controlli. Durante il biotratamento i due funghi producevano anche attività ossidasiche: negli estratti acquosi ottenuti a partire dal suolo era rilevata attività Mn-perossidasi e lignina-perossidasi nel campione biotratato con *P. chrysosporium* ed attività Mn-perossidasi, laccasi ed arilalcol-ossidasi nel campione trattato con *P. pulmonarius*. Al contrario, gli estratti ottenuti dai due controlli (suolo e suolo ammendato) non presentavano tracce di attività. Campioni dei suoli biotratati erano estratti con Soxhlet (esano:acetone, 3:1 per 12 ore) ed analizzati mediante cromatografia HPLC su fase inversa. Dall'analisi dei cromatogrammi si evidenziava, sia nella zona idrofoba che in quella più idrofila, una marcata riduzione dei picchi dovuto senza dubbio all'attività degradativa dei nostri funghi. Analisi GC-MS degli stessi estratti sono tuttora in corso.

GOLD SUPPORTED CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF FINE CHEMICALS

C. Milone, R. Ingoglia, M.L. Tropeano, G. Neri, S. Galvagno

Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali, Università di Messina, Salita Sperone 31, 98166 Messina

Email: galvagno@ingegneria.unime.it, fax: 090-391518.

From a recent review, dealing with the latest advances in catalysis research on gold, it can be pointed out that a lot of work have been done mainly on the study of the activity of gold supported catalysts in CO oxidation, epoxydation of propylene and water gas shift reaction (WGS) while the use of gold catalysts for the synthesis of fine chemicals has been less investigated /1/.

Recently, it has been demonstrated that gold supported catalysts can be successfully employed as catalyst for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes to α,β -unsaturated alcohol and also for the selective oxidation of ethane diols and propane 1,2 diol to α -hydroxyacid (glycolic acid and lactic acid, respectively)/2-5/.

The main advantages of using gold catalysts for oxidation is their higher stability under reaction conditions with respect to VIII group metals, for which the lifetime is reduced by leaching, fouling and oxidation of the noble metals by oxygen.

In this work we report the study on the catalytic activity of gold supported catalysts either for the liquid phase hydrogenation of citral on (3,7-dimethyl-2,6 octadienal) and liquid phase oxidation of o-hydroxybenzyl alcohol (salicylic alcohol) under mild condition. Both reactions are of particular interest for the preparation of fine chemicals such as the unsaturated alcohols (geraniol and nerol) from the selective hydrogenation of citral and o-hydroxybenzaldehyde (salicylic aldehyde), from the selective oxidation of salicylic alcohol.

The results obtained shows that gold supported on iron oxide hydrogenates, citral (an α,β -unsaturated aldehyde) to the corresponding α,β -unsaturated alcohols (geraniol and nerol) with a selectivity higher than 95% at 100% of conversion. At our knowledge this is the second example of catalyst, after the Rh-Sn system prepared by Controlled Surface Reaction /5/, which shows such a high selectivity in the hydrogenation of citral.

Moreover, in the oxidation of salicylic alcohol, gold preparations also show a remarkable catalytic activity which depends on the nature of the support and ranks in the order Au/Al₂O₃<Au/ZnO~Au/Fe₂O₃< Au/CaO, while the selectivity towards the formation of salicylic aldehyde at 100% of conversion of alcohol is > 90% on Au/Al₂O₃ and Au/ZnO and slightly lower (87%) on Au/Fe₂O₃ and Au/CaO.

References

1. M. Haruta, M. Daté, *Applied Catalysis A: General*, 222, (2001), 427.
2. J.E. Bailie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N.Hodge, J.G. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely, G.J. Hutching, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, (2001), 4113.
3. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, 23, (2000), 324.
4. L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 176, (1998), 552.
5. B. Didillon, A. El Mansour, J.P. Candy, J.P. Bournonville, J.M. Basset in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 59, (1991), 137.

CATALIZZATORI DI ORO PER LA SINTESI DI PRODOTTI DI CHIMICA FINE

C. Milone, R. Ingoglia, M.L. Tropeano, G. Neri, S. Galvagno

Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali, Università di Messina, Salita Sperone 31, 98166 Messina

Email: galvagno@ingegneria.unime.it, fax: 090-391518.

Nell'ultimo decennio un notevole numero di lavori è apparso in letteratura sull'utilizzo di oro supportato come catalizzatore eterogeneo per reazioni quali l'ossidazione del CO, l'epossidazione del propilene, la "water gas shift reaction" /1/. Il suo impiego per la sintesi di prodotti di chimica fine è stato invece meno studiato.

Recentemente è stato dimostrato che catalizzatori a base di oro supportato possono essere utilizzati per l'idrogenazione selettiva di aldeidi α,β -insature ad alcoli α,β -insaturi ed anche per l'ossidazione selettiva di dioli/2-5/.

Il principale vantaggio nell'utilizzo dell'oro per le reazioni di ossidazione è la sua più elevata stabilità rispetto ai metalli dell'VIII gruppo, che in condizioni di reazione perdono la loro attività attraverso fenomeni di dissoluzione, avvelenamento, ossidazione.

In questa comunicazione viene riportato uno studio sull'attività catalitica di sistemi a base di oro supportato sia nell'idrogenazione in fase liquida del citrale (3,7-dimetil-2,6 ottadienale) che nell'ossidazione in fase liquida dell'alcool o-idrossibenzilico (alcool salicilico). Entrambe le reazioni sono di particolare interesse per la preparazione di prodotti di chimica fine come ad esempio gli alcoli insaturi (geraniolo e nerolo) dall'idrogenazione selettiva del citrale e dell'aldeide salicilica dall'ossidazione selettiva dell'alcool salicilico.

I risultati ottenuti hanno mostrato che catalizzatori a base di oro supportato su ossido di ferro idrogenano selettivamente il citrale a geraniolo e nerolo con selettività maggiori del 95% al 100% di conversione. Questo è il secondo esempio di catalizzatori dopo quelli a base di Rh-Sn preparati attraverso la procedura della "Controlled Surface Reaction" /5/, sui quali è stata mai riportata una così elevata selettività.

Inoltre, nell'ossidazione dell'alcool salicilico, i catalizzatori di oro studiati hanno mostrato, in condizioni di reazioni blande, una ragguardevole attività catalitica che dipende dalla natura del supporto: $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Au}/\text{ZnO} \sim \text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Au}/\text{CaO}$. La selettività verso la formazione dell'aldeide salicilica misurata al 100% di conversione è risultata $> 90\%$ su $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Au/ZnO e leggermente inferiore (87%) su $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e Au/CaO .

Bibliografia

6. M. Haruta, M. Daté, *Applied Catalysis A: General*, 222, (2001), 427.
7. J.E. Bailie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N.Hodge, J.G. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely, G.J. Hutching, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, (2001), 4113.
8. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, 23, (2000), 324.
9. L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 176, (1998), 552.
10. B. Didillon, A. El Mansour, J.P. Candy, J.P. Bournonville, J.M. Basset in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 59, (1991), 137.

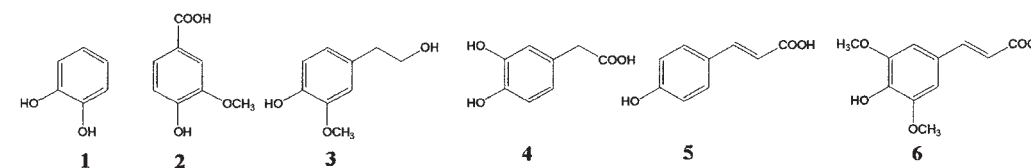
CHEMICAL TREATMENT OF PHENOLYC CONSTITUENTS FROM OLIVE OIL MILL WASTE WATERS

Benedetto Di Blasio^a, Antonio Fiorentino^b, Isidoro Garella^a, Alessandra Gentili^b, Rosa Iacovino^a, Marina Isidori^b Anna Messere^a, Pietro Monaco^b.

^a *Dipartimento di Scienze Ambientali, Seconda Università degli studi di Napoli, Via Vivaldi 43, Caserta, Italy*

^b *Dipartimento di Scienze della Vita, seconda Università degli studi di Napoli, Via Vivaldi 43, Caserta, Italy*

Olive oil mill waste waters show significant polluting properties due to their content of organic substances, and because of high toxicity towards several biological systems. Waste waters toxicity has been attributed to their phenolic constituents. A Chemical study of waste waters from a ligurian oil mill carried to characterization of phenolic by-products¹ such as 1,2-dihydroxybenzene, hydroxylated by-products of benzoic acid, phenylacetic acid, phenylethanols, and cinnamic acids. Chemical treatment has the purpose to destroy polluting power of hardly biodegradable organic substances. Oxidative methods are extremely useful to determinate aromatic rings breaking or their modification in compounds potentially useful in industry or in pharmaceutical field. Solid-supported oxidants² give several benefits especially for their remarkable easyness of handling and use. Bioassay were performed on aquatic organisms such as unicellular algae, rotifers, anostracans and cladocerans to test toxicity of phenolic compounds. Toxic compounds as 1,2-dihydroxybenzene (1), 4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid (2), 2-(4-hydroxy)-phenylethanol (3), 3,4 dihydroxyphenylacetic acid (4), 4-hydroxycinnamic acid (5), 4-hydroxy-3,5-dimethoxycinnamic acid (6), were modified using cerium (IV) nitrate supported on SiO_2 , sodium periodate supported on Amberlite IRA-416, ferric chloride supported on Amberlite IR-120. Oxidation products will be tested on the same organisms to evaluate the residual toxicity.



Refereces

- ¹ M. Della Greca, A. Fiorentino, P. Monaco, L. Previtera e F. Temussi, *Nat. Prod. Letters*, 2000, 14, 429.
- ² P. Laszlo (ed.). 'Preparative Chemistry Using Supported Reagents', Academy press, San Diego, CA. 1987.

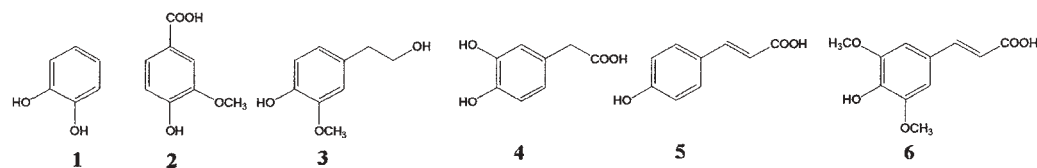
TRATTAMENTO CHIMICO DELLA COMPONENTE FENOLICA DELLE ACQUE DI VEGETAZIONE

Benedetto Di Blasio^a, Antonio Fiorentino^b, Isidoro Garella^a, Alessandra Gentili^b, Rosa Iacovino^a, Marina Isidori^b, Anna Messere^a, Pietro Monaco^b.

^a *Dipartimento di Scienze Ambientali, Seconda Università degli studi di Napoli, Via Vivaldi 43, Caserta, Italy*

^b *Dipartimento di Scienze della Vita, seconda Università degli studi di Napoli, Via Vivaldi 43, Caserta, Italy*

Le acque di vegetazione sono considerate refluo a tasso inquinante fra i più elevati nell'ambito dell'industria agroalimentare, per la presenza di composti fenolici ad attività biostatica. Lo studio chimico della componente fenolica delle AV di un frantoio dell'entroterra ligure ha portato all'identificazione di numerosi derivati fenolici¹ quali il 1,2 diidrossibenzene (catecolo), derivati ossidrilati dell'acido benzoico, dell'acido fenilacetico, di feniletanoli e di acidi cinnamici. Il trattamento chimico delle AV ha lo scopo di abbattere il potere inquinante di sostanze organiche difficilmente biodegradabili. I processi ossidativi rappresentano un metodo di elezione in quanto determinano la rottura degli anelli aromatici oppure la loro trasformazione in composti potenzialmente utili in campo industriale e/o farmaceutico. L'uso di ossidanti immobilizzati su supporti solidi può risultare particolarmente utile grazie alla semplicità di manipolazione e alle condizioni di reazione particolarmente blande². Composti risultati essere particolarmente tossici in saggi biologici di tossicità su alghe unicellulari, rotiferi, anostraci e cladoceri, quali 1,2 diidrossibenzene (catecolo) (**1**), acido 4-idrossi-3-metossibenzoico (**2**), 2-(4-idrossi)-feniletanolo (**3**), acido 3,4-diidrossifenilacetico (**4**), acido 4-idrossicinnamico (**5**), acido 4-idrossi-3,5-dimetossicinnamico (acido sinapico) (**6**), sono stati sottoposti a reazione con cerio (IV) ammonio nitrato supportato su SiO₂, con sodio periodato supportato su Amberlite IRA-416, con cloruro ferro (III) supportato su Amberlite IR-120. I prodotti di reazione saranno successivamente sottoposti a saggi biologici allo scopo di mettere in evidenza un'eventuale scomparsa della tossicità dei composti di partenza.



Bibliografia

¹ M. Della Greca, A. Fiorentino, P. Monaco, L. Previtera e F. Temussi, *Nat. Prod. Letters*, 2000, 14, 429.

² P. Laszlo (ed.). 'Preparative Chemistry Using Supported Reagents', Academy press, San Diego, CA. 1987.

Cu/V/K CATALYST FOR THE COMBUSTION OF CARBON PARTICULATE. SOOT AND METAL PHASES CHARACTERISED BY HRTEM, XRD AND RAMAN SPECTROSCOPY.

¹E. Gianotti, ¹G. Gatti, ²L. Marchese, ³V. Palma, ³P. Ciambelli, ³P Russo and ¹S. Coluccia

¹*Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino, V. P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy.*

²*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", C.so Borsalino 54, I-15100 Alessandria, Italy.*

³*Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare, Università di Salerno, 84084 Fisciano (SA) Italy.*

The catalytic control of particulate emissions from diesel engines is an urgent ecological need. In fact, diesel particulate (PM₁₀, PM_{2.5}) is very dangerous for human health because it can be inhaled and captured in alveolar region of the lungs and, owing to the polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-compounds adsorbed on its surface, produces carcinogenic effects. Cu/V/K based catalyst supported on α -Al₂O₃ are very active in the direct oxidation of the carbonaceous matrix of particulate (soot)¹. In this contribution we report a systematic characterisation of the metal phases and their interaction with the carbonaceous compounds.

Transmission electron microscopy (TEM) was used to achieve information on the morphology of the support, on the morphology and dispersion of the metal phases present in both as-prepared and activated Cu/V/K based catalysts. This study was also extended to the catalysts used under reaction condition.

Considering that soot is a complex reactant which undergoes physical and chemical modifications during conversion, the study of soot collected at diesel engines and of samples partially converted during the combustion with and without the catalysts was performed.

Chemical composition of the surface phases was defined by EDX analysis using TEM microscopy. These techniques, when combined with the structural analysis performed by high-resolution electron microscope (HRTEM), are useful to study the formation of mixed phases.

TEM analysis evidenced that the dispersion of the metal phases in the as-prepared catalyst is different from that observed in the catalyst after catalytic tests, confirming the formation of liquid eutectic phases at the working temperature (573-673K)². The nature of the soot was studied by TEM microscopy, combined with XRD and Raman spectroscopy, that evidenced the presence of both amorphous and graphitic phases.

1. P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma, S. Vaccaro, *Cat. Today*, 27 (1996) 99

2. V. Serra, G. Saracco, C. Badini, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environmental*, 11 (1997) 329

CATALIZZATORE A BASE DI Cu/V/K PER LA COMBUSTIONE DI PARTICOLATO CARBONIOSO.

CARATTERIZZAZIONE DI SOOT E DI FASI METALLICHE ATTRAVERSO MICROSCOPIA ELETTRONICA AD ALTA RISOLUZIONE (HRTEM), XRD E SPETTROSCOPIA RAMAN.

¹E. Gianotti, ¹G. Gatti, ²L. Marchese, ³V. Palma, ³P. Ciambelli, ³P Russo and ¹S. Coluccia

¹*Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino, V. P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy.*

²*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale “A. Avogadro”, C.so Borsalino 54, I-15100 Alessandria, Italy.*

³*Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare, Università di Salerno, 84084 Fisciano (SA) Italy.*

Il controllo catalitico delle emissioni di particolato carbonioso prodotto da motori diesel è uno tra i più importanti problemi ambientali. Infatti, il particolato (PM₁₀ e PM_{2,5}) è molto pericoloso per la salute umana in quanto può essere inalato e catturato nella regione alveolare dei polmoni, provocando effetti carcinogenici dovuti alla presenza di idrocarburi policiclici aromatici e nitro-composti adsorbiti sulla sua superficie. Catalizzatori a base di Cu/V/K supportati su α -Al₂O₃ si sono rivelati molto attivi nell'ossidazione diretta di matrici carboniose di particolato (soot)¹. In questo contributo verrà presentata una caratterizzazione sistematica delle fasi metalliche presenti in tali materiali e la loro interazione con il materiale carbonioso.

La microscopia elettronica (TEM) è stata utilizzata per ottenere informazioni sulla morfologia del supporto, sulla morfologia e dispersione delle fasi metalliche presenti sia nel catalizzatore tal quale sia in quello dopo attivazione. Questo tipo di studio è stato esteso anche a catalizzatori che hanno subito i test catalitici.

Poiché il soot è un materiale complesso che può modificarsi nel corso delle reazioni catalitiche, sono stati studiati campioni di soot tal quale e campioni parzialmente convertiti durante la combustione sia in presenza del catalizzatore sia in sua assenza.

L'analisi EDS si è rivelata utile per definire la composizione chimica delle fasi superficiali. Queste tecniche, abbinate all'analisi strutturale ottenuta mediante la microscopia elettronica ad alta risoluzione (HRTEM), sono state molto utili nell'individuazione di fasi miste superficiali.

L'analisi TEM ha messo in evidenza che la dispersione delle fasi metalliche nel catalizzatore “fresco” è differente da quella che si osserva nel catalizzatore che ha subito i test catalitici, questo dato conferma la formazione di un liquido eutettico alle temperature di lavoro (573-673K)². La microscopia elettronica, combinata con l'analisi XRD e la spettroscopia Raman, ha inoltre permesso di evidenziare la presenza sia di fasi amorfe sia grafiche nel soot generato dai motori diesel.

1. P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma, S. Vaccaro, Cat. Today, 27 (1996) 99

2. V. Serra, G. Saracco, C. Badini, V. Specchia, Appl. Catal. B: Environmental, 11 (1997) 329

DEVELOPMENT OF ADVANCED METHODS EMPLOYING REVERSED PHASE HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (RP-HPLC) FOR THE EVALUATION OF AEROBIC COMPOSTING PROCESSES OF AGRICULTURAL WASTES

Danilo Corradini¹, Stefano Grego², Enrico Mincione²

Istituto di Metodologie Chimiche, CNR, Montelibretti (Rome) Italy; Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo, Italy

The knowledge of the dynamic of biotransformation of the organic component during the composting process of agricultural wastes is of primary importance for the evaluation of the agronomic efficacy, environmental safety and economic value of compost. Several different methods are currently used to characterize this bioremediation process including both microbiological and biochemical tests. Although all these methods may contribute to shed light on the dynamic of biotransformation during the composting process they are very specific and are not suitable to be used to determine a general index of quality. This limitation is mainly due to the complexity and wide chemical nature of substrate matrix present in the raw material.

Our research is focused on the study of the organic compounds comprising the fraction soluble in nonpolar solvents with the aim of establishing novel indexes to evaluate the development of the aerobic composting process of agricultural wastes and the quality of the final product. This requires the development of advanced methods to monitor the dynamic of the biotransformation process from the raw material to the stable final mature product. In a first study (1) the ¹H NMR analysis of samples of the nonpolar fractions extracted with hexane from the plant material at the beginning and at the end of the composting process has permitted to evidence a general variation of nonpolar compounds with the formation of long chain hydrocarbons. Further investigations have employed reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) in conjunction to either mass spectrometry (MS) or UV detection for monitoring the variation of functionalized nonpolar organic compounds during the development of an aerobic composting process of agricultural wastes (2). A more recent application of the developed RP-HPLC method regards a study to verify the possibility to compost olive oil waste waters together with other agricultural wastes (3).

Weighed amounts of agricultural wastes are sampled at different time intervals during the aerobic composting process and extracted by hexane, dichloromethane, ethyl acetate, methanol and water. The fraction extracted by dichloromethane is analyzed by RP-HPLC, which produce reproducible chromatograms that has been termed “fingerprints”. Moreover, the RP-HPLC analysis has revealed the presence of molecules that are not degraded by the biotransformation, such as ursolic acid and β -sitosterol, which for this reason could be used as indexes of quality of the compost. It has also been observed that compounds, eluting the RP column with the more polar mobile phase composition decrease in number with increasing the composting time. Minor changes are observed for the more nonpolar compounds that seem to be affected to a minor extent by the aerobic biotransformation. However, in a more mature compost also the nonpolar compounds eluting the column with the less polar mobile phase decrease in number at the end of the composting process with the exception of β -sitosterol, which is determined also in a ten months processed compost. The RP-HPLC fingerprints has been correlated with the indexes currently employed to characterize the compost materials and with several biological parameters that has been determined to verify the influence of phenols and other pollutants present in olive oil waste waters on the biological processes controlling the humification rate and degree.

1. S. Grego, M. Mezzetti, G. Bucci, D. Corradini and E. Mincione, *Compost Science & Utilization* 8, (2000) 116-123.
2. D. Corradini, M. Mezzetti, S. Grego, M. Spiteller, E. Mincione, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 24 (2001) 1229-1244.
3. S. Grego, D. Corradini, K. Liburdi, M.C. Moscatelli, R. Bernini and S. Marinari, *Compost Science & Utilization*, in press.

SVILUPPO DI METODI AVANZATI CHE UTILIZZANO LA CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ELEVATE PRESTAZIONI A FASI INVERSE (RP-HPLC) PER LA VALUTAZIONE DEI PROCESSI AEROBICI DI COMPOSTAGGIO DI RIFIUTI AGRICOLI

Danilo Corradini¹, Stefano Grego², Enrico Mincione²

Istituto di Metodologie Chimiche, CNR, Montelibretti (Rome) Italy; Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo, Italy

La conoscenza della dinamica con la quale avviene la trasformazione della frazione organica durante il processo di compostaggio di rifiuti agricoli è di primaria importanza per la valutazione dell'efficacia agronomica, la sicurezza ambientale e il valore economico del compost. I metodi attualmente utilizzati a tale scopo sono basati su test microbiologici e biochimici. Sebbene ciascuno di questi metodi possa contribuire efficacemente a comprendere il processo di biotrasformazione, nessuno di loro ha consentito di individuare un indice generale di valutazione della qualità del compost. Ciò in considerazione della specificità di tutti i metodi correntemente in uso e della diversità e complessità della composizione chimica del materiale di partenza.

La nostra attività di ricerca è orientata allo studio della frazione estratta da solventi organici di media polarità, costituita da composti organici apolari funzionalizzati, ed è finalizzata alla individuazione di molecole che possano fornire indicazioni sullo svolgimento del processo di compostaggio di rifiuti agricoli e sulla qualità del prodotto finale. Ciò richiede lo sviluppo di tecniche analitiche avanzate mediante le quali seguire la dinamica del processo di compostaggio dal materiale di partenza al prodotto finale stabile. In un primo studio, l'analisi mediante ¹H NMR di campioni estratti con esano dal materiale vegetale all'inizio e al termine del processo di compostaggio ha consentito di evidenziare la generale variazione dei composti non polari e la formazione di idrocarburi a lunga catena (1). Ulteriori investigazioni sono state condotte per evidenziare le variazioni di composti organici apolari funzionalizzati che avvengono durante il processo di compostaggio. Questi studi sono stati eseguiti utilizzando la cromatografia liquida ad elevate prestazioni a fasi inverse (RP-HPLC), in combinazione con la spettrometria di massa (MS) e la spettrofotometria UV per la rivelazione degli analiti (2). Una più recente applicazione di questo approccio ha riguardato lo studio della possibilità di compostare le acque reflue dei frantoi oleari insieme a rifiuti agricoli (3).

Il metodo prevede il prelevamento di campioni durante il periodo di compostaggio, l'estrazione con solventi organici di polarità crescente (esano, diclorometano, etil acetato, metanolo ed acqua), e la separazione mediante RP-HPLC dei composti organici estratti con diclorometano, la quale fornisce cromatogrammi caratteristici per ciascuna frazione, utilizzabili come "impronta digitale" (fingerprints) delle diverse fasi del processo di trasformazione aerobica. In aggiunta, l'analisi mediante RP-HPLC in combinazione con la MS ha rivelato la presenza di molecole che non sono degradate dalla biotrasformazione, come l'acido ursolico e il b-sitosterolo, che potrebbero essere utilizzate come indici di qualità del compost. È stato anche osservato che i composti organici più polari che eluiscono la colonna a fasi inverse nelle fasi iniziali della separazione diminuiscono in numero ed in abbondanza con il procedere del processo di compostaggio, mentre variazioni di minore entità sono osservate per i composti meno polari che eluiscono la colonna al termine dell'analisi. I risultati delle analisi eseguite in RP-HPLC sono stati correlati con i dati forniti dai diversi test biologici e biochimici usualmente condotti per valutare la qualità dei compost e l'influenza della presenza di fenoli introdotti con le acque reflue dei frantoi oleari.

4. S. Grego, M. Mezzetti, G. Bucci, D. Corradini and E. Mincione, *Compost Science & Utilization* 8, (2000) 116-123.
5. D. Corradini, M. Mezzetti, S. Grego, M. Spiteller, E. Mincione, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 24 (2001) 1229-1244.
6. S. Grego, D. Corradini, K. Liburdi, M.C. Moscatelli, R. Bernini and S. Marinari, *Compost Science & Utilization*, in stampa.

PHOTOCHEMICAL BEHAVIOUR OF SOME PESTICIDES

F. Cermola, M. L. Graziano, M. R. Iesce, S. Montella

Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università degli Studi di Napoli Federico II, Complesso Universitario di Monte Sant'Angelo, via Cinthia 80126 Napoli, Italy.

In pursuing our research on the photodegradation of pesticides under oxidative conditions,¹ we have now investigated the photochemical behaviour of furancarboxamide (e.g. furalaxyl), 1,2,4-triazolylmethane (e.g. triadimenol), formamidine (e.g. amitraz) pesticides of which so far very little data have been reported in the literature.²

Irradiations have been performed both under batch conditions (UV and Vis lamps, organic solvents) and under environmental conditions (sunlight, water) in the presence of synthetic or naturally occurring photosensitizers.

Many photoproducts have been isolated and characterized and their formation pathways elucidated. The isolated products as well as the original oxidation mixtures will be tested: as known, the validity of toxicological studies is meaningful only if they include both the parent compounds and their metabolites.

Financial support from MIUR (L488/92) is acknowledged.

COMPORTAMENTO FOTOCHIMICO DI ALCUNI PESTICIDI

F. Cermola, M. L. Graziano, M. R. Iesce, S. Montella

Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università degli Studi di Napoli Federico II, Complesso Universitario di Monte Sant'Angelo, via Cinthia 80126 Napoli, Italy.

La conoscenza dei processi di trasformazione di pesticidi nell'ambiente risulta di notevole interesse in quanto tali processi oltre ad influire sui tempi di persistenza possono dar luogo alla formazione di metaboliti tossici e/o inquinanti. In questo ambito si inquadra un'indagine iniziata di recente dal nostro gruppo di ricerca sulla fotodegradazione di pesticidi.¹ La luce è infatti uno dei fattori più importanti della degradazione di molecole organiche nell'ambiente. Continuando tale studio, abbiamo ora esaminato il comportamento alla luce e/o all'ossigeno di pesticidi furancarbossamidici (es. furalaxyl), 1,2,4-triazolilmetanici (es. triadimenol) e formammidinici (es. amitraz) di cui ben poco è riportato in letteratura.²

L'indagine è stata condotta sia in condizioni di laboratorio (lampade UV e VIS, solventi organici) sia in condizioni naturali (luce solare, acqua) in presenza di sensibilizzatori sintetici e naturali. Molti fotoprodotti sono stati isolati e caratterizzati e ne sono stati chiariti i meccanismi di formazione. Le miscele di fotoossidazione e i prodotti isolati saranno testati: come è noto, studi tossicologici sono validi solo se includono oltre al prodotto bioattivo anche i suoi metaboliti. 1. Iesce, M. R.; Cermola, F.; De Lorenzo, F.; Graziano, M. L.; Caliendo, B. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2001**, 8. Caliendo, B.; Cermola, F.; De Lorenzo, F.; Graziano, M. L.; Iesce, M. R.; *Atti del 4° Convegno Consorzio Interuniversitario Nazionale La Chimica per l'Ambiente*, Santa Margherita Ligure, 25/28 Febbraio 2001, P4.

2. Da Silva, J. P.; Da Silva, A. M.; Khmelinskii, I. V.; Martinho, J. M. G.; Vieira Ferreira, L. F.; *J. Photochem. Photobiol.*, **2001**, 142, 31. Pirisi, F. M.; Cabras, P.; Garau, V. L.; Melis, M.; Angioni, A.; Bullita, D.; *Toxicol. Environ. Chem.* **1996**, 55, 199.

MATHEMATICAL MODELING OF ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBON FROM NATURAL SOURCES

N. Lai¹, A. Mameli^{2,3}, A. Cincotti^{1,3}, G. Cao^{1,2,3*}

¹CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy.

² Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali,

Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA)

Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" (INCA) P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy

³Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente" c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy

Adsorption on activated carbon is one of the most effective and dependable technologies currently available for the treatment of drinking water and wastewaters contaminated with low concentrations of hazardous compounds. In order to effectively design activated carbon adsorption units and to develop mathematical models that can successfully describe their operation, information on adsorption of individual pollutants is required.

With the aim of exploiting activated carbon from natural sources, we propose a mathematical model to simulate adsorption dynamics. The model takes into account a new approximate rate law for non-linear adsorption and diffusion in spherical adsorbent particle based on an equivalent film resistance model.

The model reliability is tested against literature data related to the adsorption of toluene in aqueous phase onto activated carbon.

DEGRADATION OF CERTAIN PHENOLIC COMPOUNDS PRESENT IN OLIVE MILL WASTEWATER BY MEANS OF MIXED MICROBIAL CULTURES

ANTONIO LALLAI, GIAMPAOLO MURA, ALESSANDRO ORSINI AND DAVIDE CONGIU

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari Piazza d'Armi – 09123 Cagliari, Italy

e-mail: lallai@gaba.dicm.unica.it

Olive mill wastewater (OMW), an effluent with a very high organic load, contains some phenolic compounds that cause antibacterial activity of a kind that prevents the biological treatment without previous dilution. Three phenolic compounds (catechol, p-hydroxybenzoic acid, protocatechuic acid), which are among those most frequently found in OMW (Aktas et al.), were considered in this work to study their biodegradation by aerobic microbial mixed cultures. These cultures were previously acclimated to glucose, which was used as an easily biodegradable model compound. This was done to simulate the behaviour of the aerobic tank (a biological reactor) of the activated-sludge process at large plants to treat domestic wastewater – an effluent known to be easily biodegradable – when the reactor in question unexpectedly has to treat food industry wastewater.

Experimental runs, carried out in batch reactors (shaken flask and mechanically agitated fermenter), were followed by the measurement of biomass concentration and determination of the concentration of each phenolic compound by HPLC analysis. Microbial growth runs were carried out in the following concentration range (in mg/l): 25-500 mg/L for catechol, 200-1000 for p-hydroxybenzoic acid and 25-500 for protocatechuic acid. In all the runs the three phenolic compounds proved to be degradable. Experimental runs, carried out to evaluate the functional relationship between the specific growth rate and concentration of phenolic compounds, show that the Monod equation fits well for p-hydroxybenzoic acid and protocatechuic acid, while the Haldane equation fits well for catechol. The kinetic constants for the kinetic models in question were determined experimentally: μ_{\max} (maximum specific growth rate), K_s (half-velocity constant) and K_i (inhibition constant) for catechol, as well as the maximum biomass yield coefficient (Y).

Reference

Esra S.Aktas, Sedat Imre and Lale Ersoy (2001) Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, 35, 2336-2340.

DEGRADAZIONE DI ALCUNI COMPOSTI FENOLICI PRESENTI NELLE ACQUE DI VEGETAZIONE DA PARTE DI COLTURE MICROBICHE MISTE

ANTONIO LALLAI, GIAMPAOLO MURA, ALESSANDRO ORSINI E DAVIDE CONGIU
Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari Piazza d'Armi – 09123 Cagliari, Italia
e-mail: lallai@gaba.dicm.unica.it

I composti fenolici presenti nelle acque di vegetazione dei frantoi oleari (AV), refluo ad un elevato carico organico, conferiscono caratteristiche antimicrobiche tali da impedirne il trattamento biologico senza una preventiva diluizione.

Tre dei composti fenolici più frequentemente riscontrati nelle AV (Aktas et al.), l'acido para-idrossibenzoico, l'acido protocatecuico e il catecolo sono stati presi in esame in questo lavoro con l'obiettivo di studiare la loro degradabilità da parte di colture microbiche miste che si sviluppavano in condizioni aerobiche. I microrganismi erano stati preventivamente acclimatati al glucosio, adottato come composto modello delle sostanze facilmente biodegradabile. Ciò è stato fatto con l'obiettivo di simulare il comportamento del reattore biologico del processo a fanghi attivi degli impianti di depurazione delle acque di scarico urbane –notoriamente di facile biodegradabilità- quando detto reattore si trovi improvvisamente a dover trattare uno scarico acquoso proveniente da attività agroalimentare.

La sperimentazione, effettuata in reattori batch (*shaken flask* e fermentatore agitato meccanicamente), è stata seguita sia con la misura della biomassa cellulare che con la determinazione della concentrazione del singolo composto fenolico effettuata mediante HPLC.

Sono stati condotti esperimenti di crescita nel campo di concentrazione (in mg/l): 200-1000 per l'acido para-idrossibenzoico, 25-500 per l'acido protocatecuico e 25-500 per il catecolo.

Per tutti e tre i composti fenolici è stato trovato che essi sono completamente degradabili.

Per ciascuno dei tre fenoli è stata individuata l'equazione che descrive la velocità di crescita specifica con la concentrazione del substrato. I risultati ottenuti evidenziano che l'equazione di Monod si mostra adatta per l'acido para-idrossibenzoico e per l'acido protocatecuico. Invece per il catecolo l'equazione più adatta è quella di Haldane.

Per i tre composti fenolici sono state determinate sperimentalmente le costanti cinetiche: μ_{\max} (velocità di crescita specifica massima) e K_s (costante di saturazione) relative ai modelli cinetici citati nonché il coefficiente di resa in biomassa (Y) e K_i (costante di inibizione) per il catecolo.

Bibliografia

Esra S. Aktas, Sedat Imre and Lale Ersoy (2001) Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, 35, 2336-2340.

RICICLO DI BIOMASSE, SCARTI AGRICOLI E MATERIALI POLIMERICI ATTRAVERSO LA PIROLISI PER L'OTTENIMENTO DI CARBONI ATTIVI

G. Montaudo^a, E. Scamporrino^a, P. Mineo^b, D. Vitalini^b, C. Crisafulli^a, S. Sciré^a,
 F. P. La Mantia^c

a) Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, V.le A. Doria 6, 95125 Catania

b) ICTMP- CNR di Catania, V.le A. Doria, 6 - 95125 Catania

c) Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università di Palermo, V.le delle Scienze, 90128 Palermo

Il crescente uso di materie plastiche in molte attività è causa di una crescente quantità di residui plastici nei rifiuti urbani ed industriali. La messa in discarica di questi rifiuti pone problemi ambientali ma, soprattutto, economici: infatti viene perso sia il contenuto energetico che di materia di questi polimeri. Il riciclo o il recupero di materia e/o energia sono quindi oggetto di una notevole mole di ricerche. Recentemente è partito un progetto nazionale di ricerca "RICICLO DI BIOMASSE, SCARTI AGRICOLI E MATERIALI POLIMERICI ATTRAVERSO LA PIROLISI PER L'OTTENIMENTO DI CARBONI ATTIVI" finanziato dal MIUR L. 488/92 "Ambiente Terrestre: Chimica per l'Ambiente" (Cluster C-11). riguardante il riciclo di biomasse provenienti dall'agricoltura e di materie plastiche per ottenere, mediante trattamenti termici, un residuo che, dopo opportune operazioni di attivazioni, possa dare carbone attivo da utilizzare sia per disinquinamento di aria ed acqua che per processi catalitici. La degradazione dei materiali polimerici viene effettuata in reattori batch o in macchine convenzionali di trasformazione delle materie plastiche come miscelatori discontinui o estrusori bivate leggermente modificati per poter operare ad elevata temperatura per lunghi tempi di residenza e inoltre corredati con efficaci sistemi di degasaggio.

Sono state effettuate numerose prove variando, oltre al tipo di reattore anche la composizione dell'alimentazione, che è stata mantenuta nel campo delle composizioni tipiche dei rifiuti plastici, e le condizioni termiche con lo scopo di aumentare le rese di carbone. In particolare sono stati trattati PE, PP, PS, EVA, PVC, PET, Ny6 e, soprattutto, loro miscele anche in presenza di opportuni additivi in grado di favorire le reazioni di deidrogenazione delle catene polimeriche.

Per alcune formulazioni i processi adottati hanno portato a rese del 28 % di carbone termostabile.

I primi residui carboniosi, indipendentemente dalla composizione della miscela iniziale, hanno mostrato valori di area superficiale molto bassa (4-8 m²/g). Tuttavia, dopo la messa a punto del processo degradativo a temperature finali più alte sono stati ottenuti residui carboniosi che dopo attivazione con CO₂ o vapore d'acqua, hanno mostrato un'area superficiale tra 200 e 600 m²/g.

RECOVERY OF ORANGE CENTRIFUGATION PULP IN ORDER TO CONTRIBUTE TO THE ENVIRONMENTAL SAFEGUARD

F. Lanuzza*, M.M. Tripodo**, R. Coppolino***, G. Micali*, L. Ciraolo*

* *Dipartimento di Studi su Risorse, Impresa, Ambiente e Metodologie Quantitative*, Università di Messina (Italia) e-mail: francesco.lanuzza@unime.it ** *Dipartimento di Chimica Organica e Biologica*, Università di Messina (Italia) *** *Dottorato di ricerca in T.E.P.P.S.A*, Università di Messina (Italia)

In Italy, during 2000-2001, 1,876,000 tons of oranges were produced. Of these, 767,000 tons were industrially transformed into juices, essential oils and other by-products. From this work, washing waters, a solid waste (mainly formed by peels, membranes and seeds) and juice centrifugation pulp were obtained.

The latter is the semi-solid product obtained from the centrifugation of juices; it is mainly composed of endocarp residual membranes, vesicles and, in some measure, of albedo and esocarp; besides it is rich in sugars, fibers and other residual substances. This waste (several tons per day in a medium size industry) causes many economical and environmental problems because of its fermentability. Furthermore, because of its high water content (about 86 %) its drying in common industrial drying devices is difficult and because of its high organic substances content, it cannot be easily depurated. In this paper we describe a method which allows to obtain, from orange juice centrifugation pulp, zootechnical fodder and, if possible, as well as biologically active products with a high added value, such as flavonoids. At the same time the quantity of wastes is reduced.

To this aim, alcalin and/or enzymatic treatments were realized on the centrifugation pulp; this facilitates the pressing, and consequently, gives a material, which, through suitable methods, may be dried. After the pressing, the liquid obtained, before being treated in a depuration plant, may be used as a source of interesting products, such as flavonoids.

The centrifugation pulp, taken from some industries near Messina at different times, was treated with CaO or with a commercial pectolytic enzyme. The treated material was filtered and hand pressed. Other tests were made by using a treatment with both reagents, and by partial recycling of the material treated with enzyme.

The sample to be used for the HPLC determination of flavonoids, was prepared in two different ways, if liquid or solid. For the HPLC analysis, a Zorbax ODS C₁₈ column was used. The sample was eluted with a mixture of acetonitrile-water-acetic acid (20%-79.5%-0.5%).

Preliminary results showed that water content, after pressing, was more reduced using the recycling method (from 86% to 73%); unfortunately this method is not suitable for an industrial exploitation because its complexity.

Simple chemical and enzymatic processes give comparable results about water content reduction (from 86% to 78-79%), but the treatment with CaO seems to be more convenient for recovering flavonoids from the pressing liquid. As a matter of fact, the HPLC flavonoid determination in the liquid (especially hesperidin), revealed a higher content when the sample was treated with CaO. This result confirms the knowledge that alkali reacts with flavonoids transforming them in chalcones.

RECUPERO DELLA POLPA DI CENTRIFUGAZIONE DEL SUCCO D'ARANCIA COME CONTRIBUTO ALLA SALVAGUARDIA AMBIENTALE

F. Lanuzza*, M.M. Tripodo**, R. Coppolino***, G. Micali*, L. Ciraolo*

* *Dipartimento di Studi su Risorse, Impresa, Ambiente e Metodologie Quantitative*, Università di Messina (Italia) e-mail: francesco.lanuzza@unime.it ** *Dipartimento di Chimica Organica e Biologica*, Università di Messina (Italia) *** *Dottorato di ricerca in T.E.P.P.S.A*, Università di Messina (Italia)

In Italia sono state prodotte, nella campagna 2000-2001, 1.876.000 tonnellate di arance, 767.000 delle quali sono state destinate alla lavorazione industriale per la produzione di succhi, essenze ed altri derivati. Da tale lavorazione, residuano, oltre le acque di lavaggio, il “pastazzo” (scarto costituito da bucce, semi e membrane) e la polpa di centrifugazione. La polpa rappresenta il sedimento semisolido ottenuto dalla centrifugazione dei succhi, costituita prevalentemente dai residui membranosi dell’endocarpo, dalle vescicole ed, in misura minore, dai resti dell’albedo e dell’esocarpo; è ricca di zuccheri, fibre, ed altri elementi. Questo residuo, che ammonta a diverse tonnellate al giorno per un’industria di medie dimensioni, causa vari problemi sia di carattere economico che ambientale a causa della facile fermentabilità. Inoltre, per l’alta percentuale di umidità (~ 86%) è difficilmente essiccabile nei comuni essiccatoi industriali e per il suo elevato quantitativo in sostanze organiche non è facilmente depurabile. Nel presente lavoro è stato elaborato un metodo che consente di ricavare dalla polpa di centrifugazione di arancia un mangime zootecnico e, possibilmente, delle sostanze ad alto valore aggiunto, quali flavonoidi, riducendo nel contempo, notevolmente, il quantitativo di materiale da smaltire. A tale scopo sulla polpa di centrifugazione sono stati effettuati trattamenti alcalini e/o enzimatici, che la rendono torchiabile, ricavando un materiale che, con opportuni accorgimenti, può essere essiccato in un comune essiccatoio industriale. Dalla torchiatura residua un liquido che, prima di essere avviato in un comune depuratore, può essere sorgente di materie prime di interessante valore economico come i flavonoidi. La polpa di centrifugazione, prelevata direttamente presso industrie site nella provincia di Messina, in diversi periodi dell’anno durante la campagna agrumaria, è stata sottoposta a trattamento, rispettivamente con ossido di calcio e con un enzima pectolitico commerciale. Il materiale ottenuto è stato filtrato e torchiato manualmente. Ulteriori prove sono state condotte con un trattamento misto, usando entrambi i reattivi, e con un parziale riciclo del materiale già trattato con enzima. Per la determinazione dei flavonoidi, è stata adottata una metodica HPLC; il campione analitico è stato preparato in modo diverso in base alla sua provenienza (liquido o residuo di torchiatura). L’analisi HPLC del campione è stato effettuato su una colonna Zorbax ODS C₁₈ ed eluente, acetonitrile-acqua-acido acetico (20-79,5-0,5). I risultati preliminari hanno messo in evidenza che la quantità di umidità, dopo torchiatura, viene ridotta in misura maggiore con il metodo con riciclo (dall’86% al 73%), metodo che però, a causa della laboriosità del processo, appare poco praticabile in una eventuale applicazione industriale. I semplici trattamenti chimico ed enzimatico, danno risultati confrontabili riguardo alla riduzione dell’umidità (dall’86% al 78-79%), ma ai fini del recupero di flavonoidi nel liquido di torchiatura, risulta più conveniente il trattamento con CaO. Infatti, la determinazione HPLC dei flavonoidi presenti nel liquido (principalmente esperidina), ha mostrato un contenuto più elevato nel caso di trattamento con CaO. Tale risultato conferma le conoscenze attuali, in quanto, com’è noto, l’alcali reagisce con i flavonoidi portandoli in soluzione come calconi.

GRASS SPECIES AS BIOACCUMULATORS OF METALS (Pb, Zn, Cu, Mn) IN THE URBAN ENVIRONMENT

M. Di Veroli, C. Levato, C. Lillocci, D. Malizia, G. Meoni, G. Ortaggi
University of Rome “La Sapienza” - Department of Chemistry *

ABSTRACT

Metals give an important contribution to the environmental pollution, with regard to atmosphere, waters and soil. Several factors affect metal concentrations into the environment, such as meteorological conditions, diffusion parameters, dilution potential of the atmosphere etc. Among metals, lead, zinc, copper and manganese are widely used in human activities and are responsible of a diffused environmental pollution. It is clearly recognized that a lot of plant species spontaneously developed the ability to absorb and concentrate metals as a part of a defence mechanism against insects and fungi. On this basis, the use of plant species in order to remediate polluted environments has been suggested. The grass species *Taraxacum off. W.*, *Trifolium pr. L.* and *Plantago m. L.* have shown to be able to uptake significant amount of heavy metals dispersed into the environment as particulate matter. In this paper, concentrations of Pb, Zn, Cu and Mn detected in roots and leaves of *Taraxacum off. W.*, *Trifolium pr. L.* and *Plantago m. L.* are compared with those ones measured in abiotic compartments (soils where the three plant species grow) of an urban environment.

All the three grass species studied have shown to be able to absorb, although at different extent, high amounts of metals both in roots and in leaves. For *Plantago m. L.*, the accumulation of metals is generally higher with respect to the other two plant species. Also, metal absorption and distribution is rather uniform both in roots and in leaves.

The different metal concentrations in soils proportionally affect the accumulation of metals in roots of the three grass species, with the exception of manganese, whose mean concentration in roots does not seem to be related to those present at soil level. Mean concentrations of copper and zinc in soils are linearly correlated to those ones measured in leaves of the three species. Such a direct correlation does not seem to exist for lead.

The body of data regarding metal concentrations in both soil and plant tissues allowed to map each sampling area of the urban environment under study.

Areas identified by the sampling as highest polluted coincide with those where the vehicular traffic, in terms of absolute daily number of vehicles and flowing conditions, is heaviest.

*Study funded by the Italian Ministry of University and Research (M.I.U.R).

IL RUOLO DI SPECIE ERBACEE COME BIOACCUMULATORI DI METALLI (Pb, Zn, Cu, Mn) NELL'AMBIENTE URBANO

M. Di Veroli, C. Levato, C. Lillocchi, D. Malizia, G. Meoni, G. Ortaggi

Università degli Studi di Roma "La Sapienza" - Dipartimento di Chimica *

ESTRATTO DEL LAVORO

La presenza di metalli nell'ambiente costituisce una componente importante dell'inquinamento dell'aria, delle acque e dei suoli. Numerose variabili influenzano le concentrazioni dei metalli nell'ambiente, tra cui le condizioni meteorologiche, i diversi parametri di diffusione e la capacità di diluizione dell'atmosfera, etc. Tra i metalli di più largo impiego responsabili di fenomeni di inquinamento sono da annoverare *piombo*, *zinco*, *rame* e *manganese*. E' noto da tempo che molte specie vegetali hanno sviluppato spontaneamente la caratteristica di assorbire e concentrare i metalli come meccanismo di difesa dalle aggressioni di funghi e insetti. Ciò ha suggerito l'utilizzo di specie vegetali ai fini del recupero ambientale (approccio definito *Phytoremediation*). Le specie erbacee *Taraxacum off. W.*, *Trifolium pr. L.* e *Plantago m. L.* hanno mostrato di captare significative quantità di metalli pesanti dispersi come particolato nell'ambiente.

Nel presente lavoro sono state confrontate le concentrazioni di Pb, Zn, Cu e Mn rilevate a livello dell'apparato radicale e fogliare di *Taraxacum off. W.*, *Trifolium pr. L.*, *Plantago m. L.* con quelle degli stessi metalli misurate in comparti abiotici (terreni di crescita delle piante) di un ambiente urbano.

Tutte e tre le specie studiate hanno dimostrato di assorbire in varia misura, tanto nelle foglie che nelle radici, quantità elevate di metalli. *Plantago m.* ha riportato valori di accumulo mediamente più elevati delle altre due specie, con assorbimento e concentrazione dei metalli piuttosto uniforme sia a livello radicale che fogliare.

Le differenti concentrazioni di metalli presenti nel terreno hanno condizionato proporzionalmente l'accumulo negli apparati radicali delle tre specie vegetali, fatta eccezione per il manganese, la cui concentrazione media nelle radici sembra non dipendere da quella presente nei suoli. Le concentrazioni medie nei terreni del *rame* e dello *zinco* possono essere messe in buona relazione di proporzionalità diretta con quelle riscontrate nelle foglie delle tre specie. Tale proporzionalità non appare invece rispettata per il *piombo*.

Considerando i dati complessivi dei metalli presi in esame, è stato possibile classificare le varie zone di campionamento.

Le aree dove le analisi hanno accertato un inquinamento maggiore sono quelle in cui le modalità di svolgimento del traffico autoveicolare, tanto dal punto di vista del volume giornaliero quanto delle modalità di scorrimento, sono risultate essere le più pesanti.

*Lavoro realizzato con il contributo del **M.I.U.R.**

AN ALTERNATIVE METHOD TO MEASURE ATMOSPHERIC PAHS

V. LIBRANDO, G. PERRINI, M. TOMASELLO

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Catania

Some problems of particulate matter sampling could be overcome by biological passive samplers if their PAH content was correlated with the particulate matter one.

The aim of this research was to describe how different plants influence the sampling, and to find out which one was the best passive sampler in order to extrapolate PAHs atmospheric concentration by measuring the plant PAHs content.

Both samples (leaves and particulate matter) have been extracted and purified by a two stage method before the analysis performed by a GC/MS. The chromatogram acquisitions by GC/MS were conducted in single ion monitoring (SIM) using p-terphenyl as internal standard. PAH were identified by GC/MS computer both by the retention times and the mass spectra. Confirmation was performed by the usual interpretation of the spectra.

Particulate matter PAHs content has been correlated to the leaves one.

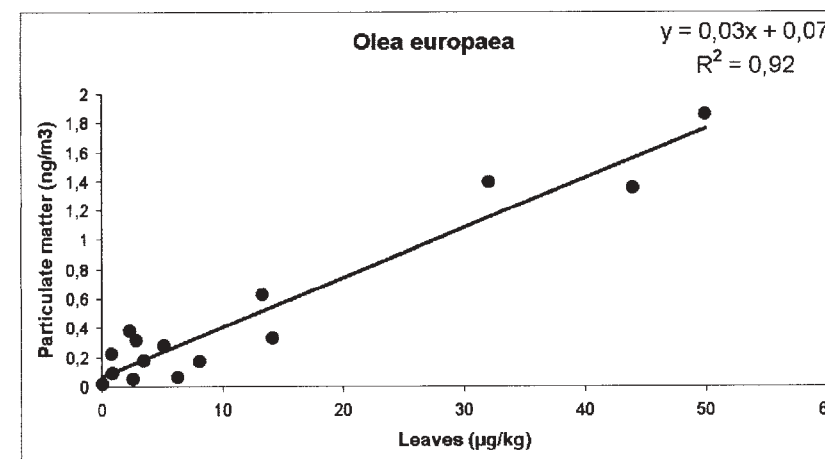
It has been observed that during the warmer seasons the total quantity of PAHs adsorbed from the plants is greater than during winter, but the linear correlations are worse.

No difference was found by washing leaves with distilled water. This means that PAHs aren't deposited on the surface but are adsorbed in the lipidic layer of the leaves.

It was found that *Olea europaea* and *Quercus ilex* are the best samplers, showing high values of the linear correlation coefficient [r^2] in all the samplings.

The plants which have given high r^2 values showed PAHs profiles similar to those found on particulate matter.

Since these plants are widespread in the Mediterranean basin, they are suitable for large scale pollution monitoring.



UN METODO ALTERNATIVO PER MISURARE GLI IPA NELL'ATMOSFERA

V. LIBRANDO, G. PERRINI, G. SCARLATA, M. TOMASELLO

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Catania

Alcuni problemi connessi con il campionamento del particolato atmosferico possono essere superati con l'uso dei campionatori biologici passivi.

Lo scopo di questa ricerca è stato quello di verificare come diverse specie di piante influenzano il campionamento, e di trovare tra queste i migliori campionatori passivi, per poter estrapolare la concentrazione atmosferica di IPA da quella misurata nelle foglie.

I campioni di foglie e di particolato atmosferico sono stati estratti e purificati mediante un metodo a due stadi prima dell'analisi eseguita per mezzo di un gas-massa.

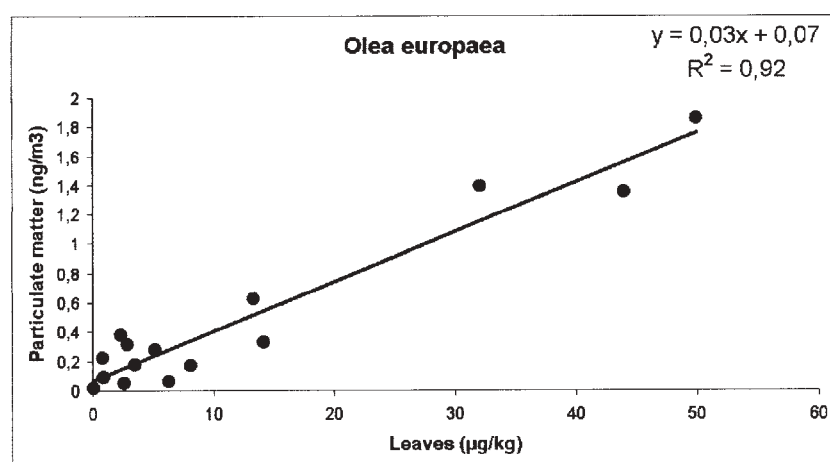
Le acquisizioni dei cromatogrammi sono state condotte in SIM (Single Ion Monitoring) usando p-terfenile come standard interno. Gli IPA sono stati identificati dal computer interfacciato con il gas-massa sia in base ai tempi di ritenzione che agli spettri di massa. I risultati sono stati confermati con la interpretazione tradizionale degli spettri di massa.

Le concentrazioni degli IPA del particolato sono state correlate con quelle delle foglie.

Si è osservato che nelle stagioni calde la quantità totale di IPA adsorbiti dalle piante è maggiore che in inverno, ma le correlazioni lineari peggiorano.

Il lavaggio delle foglie con acqua distillata non influenza le correlazioni, in quanto gli IPA non sono semplicemente depositati sulla superficie delle foglie, ma adsorbiti nello strato lipidico delle foglie stesse.

L'Olea europaea e Quercus ilex sono stati i migliori campionatori, dal momento che hanno presentato valori elevati del coefficiente di correlazione lineare [r^2] (Figura) e profili simili a quelli del particolato in tutte le stagioni. Questo dato insieme alla ampia diffusione di entrambe le specie nelle zone di pianura e bassa collina dell'area mediterranea li renderebbero ideali nella realizzazione di misure di inquinamento su larga scala.



SIMULAZIONE DEL PROCESSO DI ASSORBIMENTO DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI DA PARTE DI MODELLI DI BIOMEMBRANE.

Vito Librando, Francesco Castelli e Maria Grazia Sarpietro.

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, V.le A. Doria6, 95125Catania, Italia.

Abstract - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are compounds possessing mutagenic and carcinogenic activity. Before reaching DNA, where they exert their activity, they have to interact with cell membranes outer lipid layer and subsequently to penetrate inside cells, so to study the interaction PAH-cell membrane should be interesting. A technique used to study such an interaction is the differential scanning calorimetry (DSC) that detects the phase change from an ordered to a disordered structure of a lipid, when heated. The lipid phase transition is affected by the presence of foreign molecules. By using DSC, the effect exerted by fluorene, fluoranthene and indeno(1,2,3-cd)pyrene on the thermotropic behavior of model membrane was investigated and since phosphatidylcholines constitute one of the major lipid classes in biological membranes, synthetic dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) aqueous dispersions were used as a model membrane to study PAHs-membrane interaction. All the examined PAHs, dispersed in liposomes during their preparation, affect, even in a different extent, the DMPC liposomes transitional phase temperature. A kinetic study, carried out by leaving in contact powdered PAH with DMPC vesicles, shows that all the PAHs are almost unable to migrate through the aqueous medium. Instead, kinetic studies in which PAH charged liposomes were left in contact with empty ones reveal that fluorene is able to migrate from loaded membrane to empty one. Also fluoranthene, even if in a minor extent with respect to fluorene, is able to migrate through the lipid environment. Indeno(1,2,3-cd)pyrene is the least able to migrate through liposomes. The obtained data seem to validate the employment of DSC technique in studying the ability of bio-active compounds not only to interact with biological membranes but also to be adsorbed inside a cell when dispersed in a lipophilic medium.

Riassunto - Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono composti con proprietà mutageniche e carcinogeniche. Prima di raggiungere il DNA, dove esercitano le loro attività, essi devono interagire con lo strato lipidico esterno della membrana cellulare per poi penetrare nella cellula, è perciò interessante studiare l'interazione IPA-membrana cellulare. Una tecnica usata per studiare questa interazione è la calorimetria differenziale a scansione (DSC) che rileva il cambiamento di fase di un lipide, da una struttura disordinata a una ordinata, quando viene riscaldato. La transizione di fase lipidica è influenzata dalla presenza di molecole estranee. Usando la DSC, è stato studiato l'effetto esercitato dall'indeno(1,2,3-cd)pirene, dal fluorantene e dal fluorene sul comportamento termotropico di membrane modello e poiché le fosfatidilcoline costituiscono una delle maggiori classi di lipidi delle membrane biologiche, dispersioni acquose di dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC) sintetica sono state usate come modello per studiare l'interazione IPA-membrane. Tutti gli IPA esaminati, dispersi nei liposomi durante la loro preparazione, influenzano, anche se in differente misura, la temperatura della transizione di fase dei liposomi di DMPC. Uno studio cinetico, eseguito lasciando in contatto IPA in forma solida con vescicole di DMPC, mostra che tutti gli IPA sono quasi incapaci di migrare attraverso il mezzo acquoso. Invece, studi di cinetica in cui liposomi di DMPC e IPA erano lasciati in contatto con liposomi di DMPC, rivelano che il fluorene è capace di migrare da membrane di IPA-DMPC a membrane di DMPC. Il fluorantene, anche se in minor misura rispetto al fluorene, è capace di migrare attraverso l'ambiente lipidico. L'indeno(1,2,3-cd)pirene è il meno abile di migrare attraverso i liposomi. I risultati ottenuti sembrano convalidare l'uso della tecnica DSC per studiare l'abilità di composti bio-attivi, non solo di interagire con le membrane biologiche ma anche di essere assorbiti dalle membrane cellulari quando sono dispersi in un mezzo lipofilo.

STUDI DI REATTIVITÀ SEQUENZIALE DEL BENZO[a]PIRENE E DEL BENZO[e]PIRENE PER MEZZO DI PROCESSI CHIMICI E BIOLOGICI.

Vito Librando, Francesco Castelli, Maria Grazia Sarpietro
Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania, Italia
 Michele Aresta
Dipartimento di Chimica Università di Bari

Abstract

Benzo pyrene a and b isomers (B[a]P, B[e]P), are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) which originate from natural and anthropogenic sources and with mutagenic, carcinogenic and toxic properties. They are listed as priority pollutants being recalcitrant compounds.

In this work, B[a]P and B[e]P are submitted to a chemical oxidation followed by biological oxidation to reach the following targets: (1) to obtain reactivity aspects of the ozone-initiated degradation of B[a]P and B[e]P in the aqueous phase, (2) to study the biodegradability of resultant intermediates and (3) to verify the feasibility of integrated chemical-biological treatment of the PAHs with five rings.

The samples were put in batch reactors and submitted to different ozonation times. Samples containing reaction intermediates and byproducts were identified and then biologically inoculated to determine their biodegradability. The O³-pre-treated samples were incubated from five to twenty-five days and then analyzed by HPLC and GC/MS. Major intermediates identified at different stages were ring-opened aldehydes, phthalic derivatives and hydrocarbons. B[a]P and B[e]P degradation is initiated by O³ mediated ring opening followed by O³ and hydroxyl radical fragmentation. The last step is the complete mineralization via OH° radicals.

The proposed approach seems suitable to treat recalcitrant compounds. The pre-treatment by chemical oxidation appears useful to generate soluble intermediates from insoluble and biologically unavailable compounds.

Riassunto

Il benzo[a]pirene e il benzo[e]pirene sono idrocarburi policiclici aromatici (IPA) che si originano sia da fonti naturali sia da fonti antropogeniche con proprietà mutageniche, carcinogeniche e tossiche. Sono, inoltre, inclusi tra i maggiori inquinanti ambientali in quanto difficilmente biodegradabili.

In questo lavoro, il benzo[a]pirene e il benzo[e]pirene sono sottoposti ad un'ossidazione chimica seguita da un'ossidazione biologica, per raggiungere i seguenti obiettivi: (1) ottenere aspetti della reattività della degradazione del benzo[a]pirene e del benzo[e]pirene, iniziata dall'ozono, in fase acquosa, (2) studiare la biodegradabilità degli intermedi che si formano e (3) verificare l'applicabilità del trattamento chimico integrato dal trattamento biologico degli idrocarburi policiclici aromatici a cinque anelli.

I campioni erano posti in reattori e sottoposti a differenti tempi di ozonazione. I campioni, contenenti gli intermedi della reazione e i prodotti secondari, erano identificati e, quindi, inoculati biologicamente per determinare la loro biodegradabilità. I campioni pre-trattati con ozono erano incubati da cinque a venticinque giorni e quindi analizzati a mezzo HPLC e GC/MS. I maggiori intermedi identificati a differenti periodi erano aldeidi ad anello aperto, derivati ftalici e idrocarburi. La degradazione del benzo[a]pirene e del benzo[e]pirene inizia con l'apertura dell'anello, mediata dall'ozono, segue la frammentazione dovuta all'ozono e ai radicali idrossilici. L'ultimo passaggio è la completa mineralizzazione ottenuta per mezzo dei radicali OH°.

L'approccio proposto sembra adatto per trattare i composti recalcitranti. Il pre-trattamento per mezzo dell'ossidazione chimica pare essere utile per generare intermedi solubili da composti che, invece, sono altamente insolubili e biologicamente non disponibili.

EXTRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON FROM POLLUTED SOILS BY SUPERCRITICAL PHASES

V. Librando(1), G. Trincali (1), D. A. P. Manigrassi (1-2), M. Aresta (2)

1 Università di Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale Doria, 6 95127 Catania, Italia

2 Università di Bari, Centro Metea, Via Ulpiani, Bari

Abstract

In this work the result of the study aiming to explore the potentialities of SPE for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbon (IPA) from polluted soils are presented. The method of extraction was set up by using a certified marine sediment sample, containing several pollutants.

The preliminary tests of extraction were performed with SC-CO₂. The results were compared to those ones obtained by adding to CO₂ organic modifiers, both polar and not-polar, as co-solvents. The procedure of extraction was properly modified and adapted to the new experimental conditions according to the presence of the specific co-solvents. A careful evaluation of the extraction recovery rate and the rate of the residual pollutants in the extracted sediment allowed to optimise extraction method and to characterise the critical steps of the processes. The results were compared to those ones obtained by using the typical Soxhlet extraction. This new method provides a high recovery rate.

Eleven IPA, having increasing molecular mass were chosen among those ones present in the certified sample and were studied. The analytical characterization was performed by using Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS). The final goal of the research project aims to set up a SPE extraction method, characterized by stable thermo dynamical parameters and by limited amounts of co-solvents, thus providing a negligible environmental impact. This activity is part of a wider project aiming to develop and set up new technologies for the soil decontamination.

Acknowledgement: The authors are grateful to the MIUR “Piano di potenziamento delle reti di ricerca” (Legge 488) programme for the financial support.

ESTRAZIONE IN FASE SUPERCRITICA DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI DA SUOLI INQUINATI.

Riassunto

In questo lavoro sono presentati i risultati relativi allo studio delle potenzialità di utilizzo di SFE per la estrazione di Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) da suoli inquinati. La metodica è stata messa a punto su un campione certificato di sedimento marino, contenente un gran numero di inquinanti. Le iniziali prove di estrazione sono state condotte con CO₂-SC. I risultati sono stati comparati con quelli ottenuti impiegando modificatori organici, polari e non polari, aggiunti a CO₂, come cosolventi. La procedura di estrazione è stata di volta in volta modificata ed adattata alle nuove condizioni sperimentali dettate dalla presenza di un determinato cosolvente.

Un'attenta valutazione della percentuale di recupero dell'estratto e della percentuale di inquinante residuo sul sedimento sottoposto ad SFE, ha permesso di ottimizzare la metodica di estrazione individuando i punti critici del processo. I risultati sono stati comparati con quelli relativi ad una estrazione canonica in Soxhlet del campione. Questa tecnica consente un'elevata percentuale di recupero.

Sono stati dosati undici IPA, distinti, da quelli complessivamente presenti nel campione certificato, fondamentalmente per la loro massa molecolare crescente. La loro caratterizzazione analitica è stata effettuata mediante GC-MS.

Obiettivo finale di questa ricerca sarà la messa a punto di una metodica in SFE termodinamicamente stabile e di trascurabile impatto ambientale capace di impiegare la minima quantità di cosolventi.

Questa attività si inserisce in un più ampio Progetto che studia la messa a punto di tecnologie per la bonifica di suoli.

Ringraziamenti: Gli autori sono grati al MIUR, Piano di potenziamento delle reti di ricerca, L488, per il supporto finanziario.

REACTION PRODUCTS AND REACTION MECHANISM FOR ALPHA PINENE FROM OH-INITIATED OXIDATION OF BIOGENIC COMPOUNDS.

V. Librando, G. Tringali

Chemistry Department of the University, Viale Andrea Doria, 6, I-95126, Catania, Italy.

J. Hjorth

Commission of the European Communities, Joint Research Center, Environment Institute, I-21020 Ispra (VA), Italy.

S. Coluccia

Chemistry Department IFM of the University, Via P. Giuria, 7, 10125 Torino, Italy

To evaluate the secondary aerosol formation ability of terpenes, laboratory work was carried out to study the reaction of α -pinene, β -pinene, limonene, 3-carene and sabinene with OH radicals and its main oxidation products by on-line FT-IR spectroscopy in gas phase, and by HPLC-MS-MS.

All gas phase reaction products were quantified using calibrated references of the pure compound. The experiments were carried out by using H₂O₂ and CH₃ONO as sources of OH radicals. Considering low terpene concentration (0.9-2.1 ppm) the highest molar yields were: HCHO 16-92 %, HCOOH 10-54% (OH source: H₂O₂, 6-25 ppm); HCHO 127-148%, HCOOH 4-6% (OH source: CH₃ONO, 5-8 ppm). At high terpene concentration (4.1-13.2 ppm) the results were: HCHO 9-27% HCOOH 15-23%, CH₃(CO)CH₃ 0-14%, CH₃COOH 0-5%, nopinone 24% (only from β -pinene oxidation), limona chetone 61% (only from limonene oxidation), pinonaldehyde was identified during α -pinene degradation (OH source H₂O₂, 23-30 ppm); HCHO 76-183 %, HCOOH 12-15 %, CH₃(CO)CH₃ 0-12%, nopinone 17% (from β -pinene oxidation), limona chetone 48% (from limonene oxidation), pinonaldehyde was identified during α -pinene degradation (OH source CH₃ONO, 14-16 ppm).

On the basis of these results, an hypothetical formation mechanism in aerosol phase for pinonic acid and pinic acid has been proposed.

Riassunto

La formazione di aerosol secondario in seguito all'ossidazione di terpeni è stata studiata eseguendo esperimenti di degradazione di α -pinene, β -pinene, limonene, 3-carene e sabinene tramite radicali OH. I prodotti di reazione sono stati caratterizzati tramite spettroscopia FT-IR e tramite HPLC, utilizzando come specie di riferimento i composti puri. H₂O₂ e CH₃ONO sono stati utilizzati per la produzione di radicali OH. Per gli esperimenti eseguiti a bassa concentrazione di terpeni (0.9 - 2.1 ppm) sono stati ottenuti i seguenti rendimenti molari: HCHO 16-92 %, HCOOH 10-54% (sorgente di OH: H₂O₂, 6-25 ppm); HCHO 127-148%, HCOOH 4-6% (sorgente di OH: CH₃ONO, 5-8 ppm). Considerando concentrazioni elevate di terpeni (4.1-13.2 ppm), sono stati ottenuti i seguenti risultati: HCHO 9-27% HCOOH 15-23%, CH₃(CO)CH₃ 0-14%, CH₃COOH 0-5%, nopinone 24% (soltanto dall'ossidazione di β -pinene), limona chetone 61% (solo dall'ossidazione del limonene), pinonaldeide è stata individuata nella degradazione di α -pinene (sorgente di OH: H₂O₂, 23-30 ppm); HCHO 76-183 %, HCOOH 12-15 %, CH₃(CO)CH₃ 0-12%, nopinone 17% (dall'ossidazione di β -pinene), limona chetone 48% (dal'ossidazione di limonene), pinonaldeide è stata identificata nella degradazione di α -pinene (sorgente di OH: CH₃ONO, 14-16 ppm).

Sulla base di questi risultati, è stato proposto un ipotetico meccanismo di reazione in fase aerosol per l'acido pinonico e per l'acido pinico.

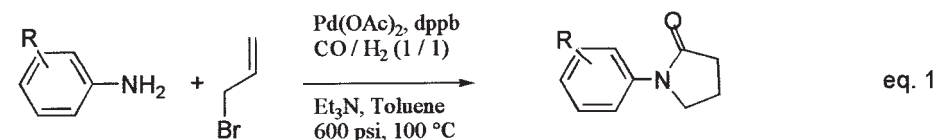
CARBONYLATION REACTIONS OF AMINOPHENOL CATALYSED BY Pd/C AND DPPB

G. Vasapollo, L. Longo, G. Mele, G. Ciccarella, R. Ianne, V. Sgobba
*Consorzio INCA-Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione,
 University of Lecce, Via Arnesano 73100- Lecce*.*

Various methodologies have been used for the catalytic synthesis of heterocycles compounds such as *N*-alkyl-2-pyrrolidinones [1] but, to our knowledge, only few examples of catalytic synthesis of *N*-aryl-2-pyrrolidinones have been reported. Traditional methods usually involve the reaction of anilines and butyrolactone at high temperatures and pressures[2].

Cyclocarbonylation reactions catalysed by homogeneous systems could provide new approaches for the synthesis of 4-, 5-, 6-, and 7-membered ring heterocycles [3].

So that, we report here the synthesis of *N*-aryl-2-pyrrolidinones by cyclocarbonylation reactions of various aminophenol derivatives with different allylhalogenides, catalysed by Pd (OAc)₂ and 1,4- bis (diphenylphosphino)butane (dppb) in mild conditions and with relatively high yields (eq.1).



R= (o)-OH; (o)-SH; (p) -Ph; (p) -CH₃; (p) -OCH₃

REFERENCES

*This research was supported by Progetto 5, Cluster 11-A, Legge 488.

- [1] a) J. Falbe, F. Korte, Chem. Ber., **28** (1965) 1928. b) J.F. Knifton, *J. Organomet. Chem.*, **188** (1980) 223. c) D. Roberto, H. Alper, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 7539. d) J.Q. Zhou., H. Alper, J. Org. Chem., **57** (1992) 3328 d) S. Bertozzi, P. Salvatori, Synthetic Communication, **26** (1996) 2959.
 [2] P. Ruostesuo, A.M. Hakkinen, J. Karjalainen, Spectrochimica Acta, **42A** (1986) 1005.
 [3] a) B. El Ali and H. Alper, Transition Metal Catalysed Reactions, by S.G. Davies and S.I. Murahashi; London: Blackwells, 1998. b) B. El Ali, K. Okuro, G. Vasapollo and H. Alper, J. Am. Chem Soc., **118** (1996), 4264.

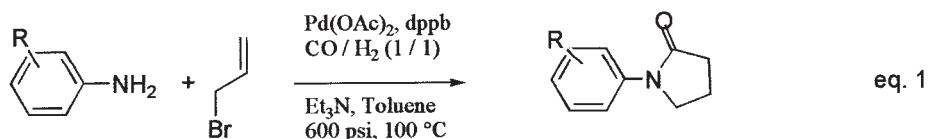
REAZIONI DI CARBONILAZIONE DI AMMINOFENOLI CATALIZZATE DA Pd(OAc)₂ E DPPB

G. Vasapollo, L. Longo, G. Mele, G. Ciccarella, R. Ianne, V. Sgobba
*Consorzio INCA-Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione,
 Università di Lecce, Via Arnesano 73100- Lecce*.*

Varie metodologie sono state utilizzate per la sintesi catalitica di composti eterociclici come *N*-alchil-2-pirrolidinoni [1] ma sono stati riportati in letteratura solo pochi esempi di sintesi catalitica di *N*-aril-2-pirrolidinoni. I metodi tradizionali solitamente riguardano reazioni tra aniline e butirrolattoni in condizioni drastiche di temperatura e pressione [2].

Le reazioni di ciclocarbonilazione potrebbero fornire nuovi approcci per la sintesi di anelli eterociclici a 4, 5, 6 e 7 membri [3].

Pertanto, riportiamo qui la sintesi di *N*-aril-2-pirrolidinoni ottenuti attraverso reazioni di ciclocarbonilazione di amminofenoli con diversi allilalogenuri, catalizzate da Pd(OAc)₂ e 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb) in condizioni blande e buone rese. (eq.1).



R= (*o*)-OH; (*o*)-SH; (*p*) -Ph; (*p*) -CH₃; (*p*) -OCH₃

BIBLIOGRAFIA

*Questo progetto di ricerca è stato finanziato dal Progetto 5, Cluster 11-A, Legge 488.

- [1] a) J. Falbe, F. Korte, *Chem. Ber.*, **28** (1965) 1928. b) J.F. Knifton, *J. Organomet. Chem.*, **188** (1980) 223. c) D. Roberto, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 7539. d) J.Q. Zhou., H. Alper, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 3328 d) S. Bertozzi, P. Salvatori, *Synthetic Communication*, **26** (1996) 2959.
 [2] P. Ruostesuo, A.M. Hakkinen, J. Karjalainen, *Spectrochimica Acta*, **42A** (1986) 1005.
 [3] a) B.El Ali and H. Alper, *Transition Metal Catalysed Reactions*, by S.G. Davies and S.I. Murahashi; London: Blackwells, 1998. b) B. El Ali, K. Okuro, G. Vasapollo and H. Alper, *J. Am. Chem Soc.*, **118** (1996), 4264.

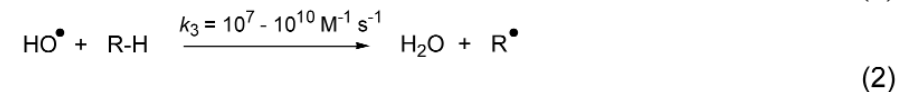
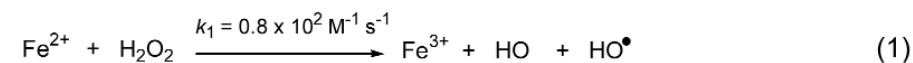
FENTON-TYPE SYSTEMS FOR TREATMENT OF WASTES CONTAINING CHLORINATED ORGANICS.

Giangiuseppe Lovecchio* and Ruggero Curci*
Department of Chemistry, University of Bari, v. Amendola 173, I-70126 Bari, Italy

In the treatment of industrial waste containing toxic organic material, an efficient system must meet certain fundamental requirements, which are optimum efficiency and substrate conversion under mild conditions, as well as rapid reaction kinetics according to process that can be kept under control with only little effort. Furthermore, the method must be flexible enough so that a variety of wastes of different nature could be treated, and this under closely similar conditions; it should also generate a minimum amount of effluents, which in turn should be agreeable to the environment. Classical methods of waste treatment such as incineration, biodigestion, chemical oxidation (using traditional reagents such as chlorine, dichromate, etc.), as well as the more recent supercritical water oxidation (SCWO), all present — besides certain significant advantages — some serious limitations. A key factor resides in the fact that in Fenton oxidations the reduction product of the oxidant H₂O₂ (to be employed in excess) is just water, which obviously does not pose environmental problems.

Results collected in this study suggest that, with respect to the classical procedures, the devised method of wet oxidation using concentrated hydrogen peroxide (33-60% H₂O₂) and temperatures well above ambient (70 °C) might constitute a valid alternative.

The system is based upon the generation of hydroxyl radicals, which are very reactive species of high oxidant power; in simple terms, the process can be represented by eq.s 1 and 2.



Thus, it becomes feasible the oxidative degradation to CO₂ and water of a number of toxic organic wastes, including substituted chlorophenols, and even polychlorobiphenyls (PCBs).

We have carried out this process at temperatures of 70 or 25 °C in batch systems involving the stepwise addition of concentrated H₂O₂ (ca. 50% w/w) to a reaction mixture containing the Fe⁺² catalyst, as well as Cu⁺² co-catalyst.

The results obtained by running the oxidative degradation of 2,4-dichlorophenol (DCP) — a representative chlorinated organic pollutant — at 70 °C are summarized in Figure 1.

* Fellow of the National Institute for Environmental Chemistry (INCA, Rome, Italy)

* Corresponding author: fax: +39-080-5442924; e-mail: csmirc17@area.ba.cnr.it

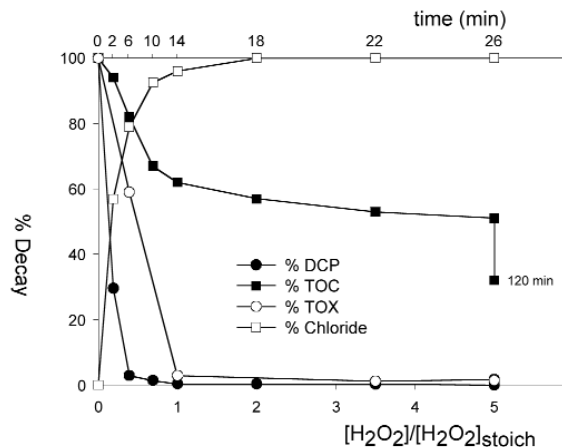


Figure 1. Substrate removal, TOC and TOX decay as a function of oxidant H₂O₂ excess over stoichiometric in the Fenton degradation of DCP at 70 °C. The abscissa reports the ratio of H₂O₂ equivalents added at given time to the stoichiometric equivalents required for DCP complete mineralization. Values in ordinate express the percent residual substrate (as determined by HPLC) or percent residual TOC. Experimental conditions: pH = 3, [DCP]₀ = 2.5 mM, [FeSO₄]₀ = 0.109 mM, [CuSO₄]₀ = 0.055 mM, [DCP]₀/[Fe²⁺]₀ = 23; H₂O₂ (16.64 M, 51% w/w) was added in aliquots at a time interval of ca. 4 minutes.

Inspection of Figure 1 reveals that under the adopted conditions the practically complete removal of DCP is achieved after the initial addition of 0.7 - 0.8 equivalents of H₂O₂ during ca 10 min. As expected, the TOC decay is considerably less steep and the addition of a large excess of H₂O₂ (4 equivalents in excess over stoichiometric) of is required in order to observe a 42% TOC decrease during 26 min; however, after addition of the last H₂O₂ aliquot the reaction proceeds so that after 2 h a remarkable 70% TOC decay is achieved. Ion chromatography analyses show that the residual TOC value is contributed by chiefly by low molecular-weight carboxylic acids. Also relevant is the fact that the rapid dechlorination of the substrate and of reaction intermediates must take place, since the TOX loss is much steeper than TOC (Figure 1); in fact, after the addition of the first equivalent of H₂O₂, the residual TOX is merely 3-5%; and the final result almost matches the decay of the DCP substrate. This is confirmed by the finding that the growth in chloride ion concentration (as measured by ion chromatography) parallels well the substrate loss.

The simple apparatus can be set for the treatment of toxic wastes containing up to 10% of organics. In most cases the treatment is quite effective, resulting in a 90-99% reduction of the COD (chemical oxidation demand) or TOC (total organic carbon) index. The conditions are such that the effluent does not contain chlorinated organics in any significant amount.

References

1. Edwards, J. O.; Curci, R. in *Catalytic Oxidations with H₂O₂ as Oxidant*; Strukul, G., Ed.; Kluwer: Dordrecht, Netherlands, **1992**; Chapter 4, pp 97-151. See references therein.
2. Hitchman, M. L.; Spackman, R. A.; Ross, N. C.; Agra, C. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 423.
3. Chen, R.; Pignatello, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2399.

IMPIEGO DI SISTEMI TIPO FENTON NEL TRATTAMENTO DI REFLUI CONTENENTI COMPOSTI ORGANICI CLORURATI.

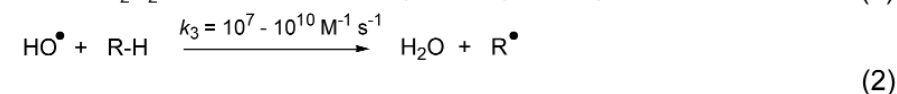
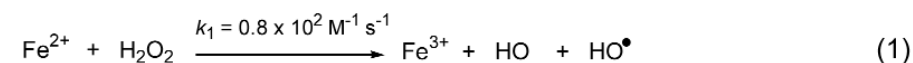
Giangiuseppe Lovecchio* e Ruggero Curci*

Dipartimento di Chimica, Università di Bari, v. Amendola 173, I-70126 Bari, Italia

Nel trattamento di scarichi industriali contenenti materiale organico tossico, un sistema efficiente deve possedere alcuni requisiti fondamentali tra i quali la elevata efficienza per la conversione del substrato in condizioni blande, come anche una rapida cinetica di reazione, che deve poter essere facilmente controllata. Inoltre, il metodo deve essere sufficientemente flessibile da poter essere utilizzato per il trattamento di reflui di natura diversa impiegando comunque condizioni sperimentali simili; occorre inoltre che il metodo generi una minima quantità di reflui e che essi siano compatibili con l'ambiente. I metodi classici impiegati nel trattamento di reflui, tra cui l'incenerimento, la biodigestione, l'ossidazione chimica (usando reagenti tradizionali come il cloro, il bicromato, etc.), come anche il più recente metodo di ossidazione in acqua supercritica (SCWO), presentano tutti — oltre ad alcuni particolari vantaggi — alcune serie limitazioni. Il fattore chiave delle ossidazioni tipo Fenton risiede nel fatto che il prodotto di riduzione dell'ossidante acqua ossigenata H₂O₂ (impiegata in eccesso) e' semplicemente acqua, che ovviamente non costituisce un problema per l'ambiente.

I risultati raccolti in questo studio suggeriscono che, rispetto alle procedure classiche, il metodo di ossidazione ad umido, impiegando acqua ossigenata concentrata (H₂O₂ al 33-60%) e temperature moderatamente al di sopra della temperatura ambiente (70 °C), potrebbe costituire una valida alternativa.

Il sistema si basa sulla generazione del radicale idrossilico, una specie molto reattiva dotata di alto potere ossidante; in termini semplici, il processo può essere descritto attraverso le eq. 1 e 2.



Diviene quindi realizzabile la completa degradazione ossidativa a CO₂ ed acqua di una larga serie di composti organici tossici, tra i quali i clorofenoli sostituiti ed i policlorobifenili (PCB). Abbiamo condotto il processo di tipo Fenton alla temperatura di 70 o 25 °C in sistemi che prevedono l'aggiunta graduale di H₂O₂ concentrata (ca. 50% w/w) ad una miscela di reazione contenente il catalizzatore Fe²⁺, come anche il cocatalizzatore Cu²⁺. I risultati ottenuti nella degradazione ossidativa del 2,4-diclorofenolo (DCP) — un rappresentativo inquinante organico clorurato alla temperatura di 70 °C sono riportati in Figura 1.

* Contrattista del Consorzio Interuniversitario la Chimica per l'Ambiente (INCA, Roma, Italia)*
Autore principale: fax: +39-080-5442924; e-mail: csmirc17@area.ba.cnr.it

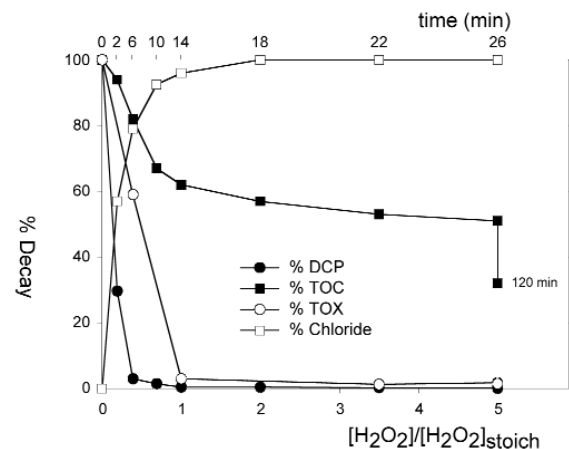


Figura 1. Rimozione del substrato, decadimento di TOC e TOX in funzione dell'eccesso di H_2O_2 rispetto alla quantità stechiometrica richiesta per degradazione ossidativa del DCP at 70 °C. In ascissa si riporta il rapporto tra gli equivalenti di H_2O_2 aggiunti al tempo t e quelli richiesti per la completa mineralizzazione del DCP. I valori in ordinata esprimono il percento di substrato residuo (determinato mediante HPLC) o il percento di TOC residuo. Condizioni sperimentali: pH = 3, $[DCP]_0 = 2.5$ mM, $[FeSO_4]_0 = 0.109$ mM, $[CuSO_4]_0 = 0.055$ mM, $[DCP]_0/[Fe^{2+}]_0 = 23$; l'acqua ossigenata H_2O_2 (16.64 M, 51% w/w) e' stata aggiunta in aliquote ad intervalli di tempo di circa 4 minuti.

L'esame della Figura 1 rivela che, nelle condizioni sperimentali adottate, si assiste in pratica alla completa rimozione del DCP già dopo l'aggiunta di 0.7 - 0.8 equivalenti di H_2O_2 nel corso dei primi 10 min di reazione. Come atteso, l'abbattimento del TOC e' considerevolmente più lento, tanto che si rende necessaria l'aggiunta di un largo eccesso di H_2O_2 (4 equivalenti in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica) per osservare un decremento del 42% del TOC durante i primi 26 min di reazione; comunque, dopo l'aggiunta dell'ultima aliquota di H_2O_2 la reazione evolve ulteriormente, cosicché dopo 2 h si registra un notevole abbattimento del materiale organico, pari al 70% del TOC iniziale. I risultati di cromatografia ionica mostrano che al valore residuo di TOC contribuiscono essenzialmente acidi carbossilici a basso peso molecolare. E' interessante notare che si realizza una rapida dechlorurazione del substrato e degli intermedi di reazione, poiché l'abbattimento di TOX e' molto più rapido rispetto a quello di TOC (Figura 1); infatti, dopo l'aggiunta del primo equivalente di H_2O_2 il TOX residuo e' solo del 3-5%.

L'apparecchiatura da impiegare non presenta particolare complessità e può essere allestita per realizzare il trattamento di reflui tossici contenenti fino a più del 10% in sostanza organica. Nella maggior parte dei casi il trattamento Fenton illustrato e' molto efficace, poiché si realizza una riduzione fino al 90-99% dei valori di COD e TOC iniziali. Ne risultano dei reflui che non contengono composti organici clorurati in quantità significative.

Riferimenti

1. Edwards, J. O.; Curci, R. in *Catalytic Oxidations with H_2O_2 as Oxidant*; Strukul, G., Ed.; Kluwer: Dordrecht, Netherlands, **1992**; Chapter 4, pp 97-151. Vedasi riferimenti ivi citati.
2. Hitchman, M. L.; Spackman, R. A.; Ross, N. C.; Agra, C. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 423.
3. Chen, R.; Pignatello, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2399.

HETEROGENEOUS CYCLOCARBONYLATION REACTIONS OF ALLYLPHENOLS CATALYSED BY Pd/C-dppb

Annamaria Maffei^(a), Giuseppe Mele^(a), Giuseppe Ciccarella^(a), Giuseppe Vasapollo^(a), Carmelo Crisafulli^(b), Salvatore Scirè^(b), Franco La Mantia^(c)

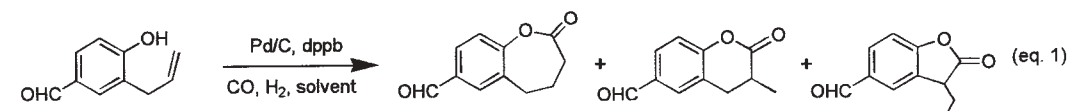
^(a)Consorzio INCA-Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, University of Lecce, via Arnesano 73100- Lecce* (Italy)

^(b)Dipartimento di Scienze Chimiche - University of Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania (Italy)

^(c)Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali - University of Palermo Viale delle Scienze, 90128 Palermo (Italy)

Cyclocarbonylation reactions catalyzed by transition metals represent an interesting synthetic strategy for the preparation of lactones and lactams. Recently we have reported that palladium-phosphine complexes are effective homogeneous catalysts for the regioselective cyclocarbonylation reactions of allyl phenols affording 5, 6, 7 membered rings lactones [1]. Continuing our research in this topic we have observed that Pd/C in the presence of dppb [dppb= 1,4- bis(diphenylphosphino) butane] is also an efficient heterogeneous catalysts for cyclocarbonylation reactions of various substrates.

For an example, the cyclocarbonylation reaction of 3-allyl 4-hydroxycarboxaldehyde, in presence of carbon monoxide, hydrogen and Pd/C-dppb as catalyst afford to lactones and the regioselectivity was different compared with the homogeneous one (eq. 1). Both Pd/C commercial and Pd/C prepared by wet impregnation, with $PdCl_2$ aqueous solutions, of activated carbons obtained from vegetable wastes are investigated.



So that, in this communication we report our results concerning the cyclocarbonylation reactions of various substrates. under different reaction conditions in the presence of carbon monoxide, hydrogen and Pd/C-dppb as catalytic system.

References

*This research was supported by Progetto 1, Cluster 11-A, Legge 488.

- [1] a) Davit Zargarian, Howard Halper, *Organometallic*, 12, (1993), 712; b) El Ali, B.; Okuro, K.; Vasapollo, G.; Alper H. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4264; c) Troisi, L.; Vasapollo, G.; El-Ali, B.; Mele, G.; Florio, S.; Capriati V. *Tetrahedron Letters* 1999, 40 1771. d) Vasapollo, G.; Scarpa, A.; Mele, G.; Ronzini, L.; El Ali, B. *Applied Organometallic Chemistry* **2000**, 14, 739.

REAZIONI DI CICLOCARBONILAZIONE IN FASE ETEROGENEA DI ALLILFENOLI CATALIZZATA DA Pd/C-dppb

Annamaria Maffei^(a), Giuseppe Mele^(a), Giuseppe Ciccarella^(a), Giuseppe Vasapollo^(a), Carmelo Crisafulli^(b), Salvatore Scirè^(b), Franco La Mantia^(c)

^(a)Consorzio INCA-Venezia e Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università di Lecce, via Arnesano 73100- Lecce* (Italia)

^(b)Dipartimento di Scienze Chimiche - University of Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania (Italia)

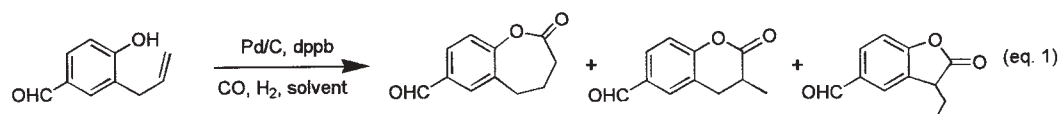
^(c)Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali - Università di Palermo Viale delle Scienze, 90128 Palermo (Italia)

Le reazioni di ciclocarbonilazione catalizzate da metalli di transizione rappresentano una interessante strategia sintetica per la preparazione di composti ciclocarbonilati come, per esempio, lattoni e lattami. Recentemente abbiamo riportato, che complessi fosfinici del palladio sono efficaci catalizzatori omogenei per reazioni di ciclocarbonilazione regioselettive su substrati allilfenolici per la sintesi dei corrispondenti lattoni a 5,6 e 7 termini [1].

Continuando i nostri studi in questo campo abbiamo osservato che il Pd/C, in presenza di dppb [dppb= 1,4- bis(difenilfosfino) butano], è un efficiente catalizzatore in fase eterogenea per reazioni di ciclocarbonilazione di diversi substrati.

Per esempio, la reazione di ciclocarbonilazione della 3-allyl-4-idrossibenzaldeide, in presenza di ossido di carbonio, idrogeno e Pd/C-dppb come catalizzatore, ha permesso la sintesi di lattoni con una regioselettività diversa rispetto alle reazioni in fase omogenea (eq. 1).

Sono stati esaminati sia il Pd/C commerciale che il Pd/C preparato per impregnazione di carboni attivati ottenuti da scarti vegetali, con una soluzione acquosa di PdCl₂



In questa comunicazione riportiamo i nostri risultati inerenti le reazioni di ciclocarbonilazione di vari substrati in differenti condizioni di reazione, in presenza di monossido di carbonio, idrogeno e Pd/C-dppb come sistema catalitico.

RIFERIMENTI

*questa ricerca è stata supportata dal Progetto 1, Cluster 11-A, Legge 488.

[1] a) Davit Zargarian, Howard Halper, *Organometallic*, 12, (1993), 712; b) El Ali, B.; Okuro, K.; Vasapollo, G.; Alper H. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4264; c) Troisi, L.; Vasapollo, G.; El-Ali, B.; Mele, G.; Florio, S.; Capriati V. *Tetrahedron Letters* 1999, 40 1771. d) Vasapollo, G.; Scarpa, A.; Mele, G.; Ronzini, L.; El Ali, B. *Applied Organometallic Chemistry* 2000, 14, 739.

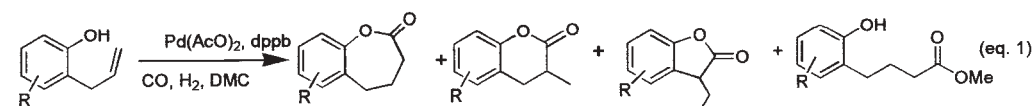
DIMETHYLCARBONATE AN ECO-FRIENDLY SOLVENT IN CYCLOCARBONYLATION REACTIONS*

G. Vasapollo, A. Maffei, G. Mele, G. Ciccarella, R. Ranieri

Consorzio INCA-Venezia and Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, University of Lecce, via Arnesano 73100- Lecce.

Cyclocarbonylation reactions catalysed by transition metals represent an interesting synthetic strategy for the preparation of cyclocarbonylated compounds such as for example lactones and lactams. Recently we have reported that palladium-phosphine complexes are effective homogeneous catalysts for the regioselective cyclocarbonylation reactions of allyl phenols affording selectively 5, 6, 7 membered rings lactones [1]. Nevertheless, dimethyl carbonate (DMC), an environmentally friendly substitute reagent can be used as solvent in different reactions. Continuing our research in cyclocarbonylation reactions we have observed that Pd(OAc)₂-dppb [dppb= 1,4-bis(diphenylphosphino) butane] is an efficient catalysts for cyclocarbonylation reactions of allyl phenols in diethyl carbonate.

For an example, the cyclocarbonylation reaction of 2-allyl phenol, (R= H, CHO, C₆H₅) in presence of Pd(OAc)₂-dppb as catalyst, carbon monoxide and dimethyl carbonate as the solvent, affords to lactone and the regioselectivity was different compared to other solvents (eq. 1).



So that, in this communication we report our results concerning the use of dimethyl carbonate as solvent in cyclocarbonylation reactions of allyl phenols catalysed by Pd(OAc)₂ and dppb under various reaction conditions.

References

*This research was supported by Progetto 1, Cluster 11-A, Legge 488.

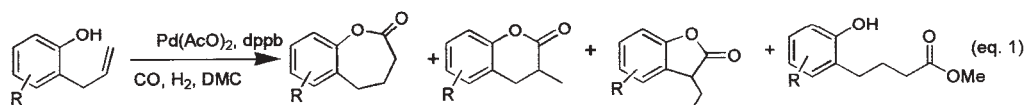
[1] a) Davit Zargarian, Howard Halper, *Organometallic*, 12, (1993), 712; b) El Ali, B.; Okuro, K.; Vasapollo, G.; Alper H. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4264; c) Troisi, L.; Vasapollo, G.; El-Ali, B.; Mele, G.; Florio, S.; Capriati V. *Tetrahedron Letters* 1999, 40 1771. d) Vasapollo, G.; Scarpa, A.; Mele, G.; Ronzini, L.; El Ali, B. *Applied Organometallic Chemistry* 2000, 14, 739.

REAZIONI DI CICLOCARBONILAZIONE IN DIMETIL CARBONATO, UN SOLVENTE ECO-COMPATIBILE*

G. Vasapollo, A. Maffei, G. Mele, G. Ciccarella, R. Ranieri
 Consorzio INCA-Venezia e Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università di Lecce, via
 Arnesano 73100- Lecce.

Recentemente abbiamo riportato che complessi fosfinici del palladio sono in grado di ciclocarbonilare, in toluene o cloruro di metilene, alcuni substrati allilici in modo selettivo per la sintesi di lattoni a 5,6 e 7 termini [1]. E' anche noto che il dimetilcarbonato (DMC), un reagente ecocompatibile, può essere usato come solvente in diverse reazioni.

Continuando la nostra ricerca sulle reazioni di ciclocarbonilazione, abbiamo osservato che $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -dppb è anche un efficiente catalizzatore per reazioni di ciclocarbonilazione di allilfenoli utilizzando il dimetilcarbonato come solvente. Così ad esempio, la reazione di ciclocarbonilazione del 2-allilfenolo **1**, ($\text{R}=\text{H}$, CHO , C_6H_5) utilizzando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ come catalizzatore, in presenza di monossido di carbonio e dppb, ha portato alla formazione di lattoni utilizzando dimetilcarbonato come solvente e la regioselettività osservata risulta differente rispetto alla regioselettività osservata per altri solventi (eq. 1).



In questa comunicazione riportiamo i risultati inerenti l'uso di dimetilcarbonato come solvente, in reazioni di ciclocarbonilazione di allilfenoli, catalizzate da $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e dppb in diverse condizioni di reazione.

Riferimenti

*Questa ricerca è stata supportata dal Progetto 1, Cluster 11-A, Legge 488.

[1] a) Davit Zargarian, Howard Halper, *Organometallic*, 12, (1993), 712; b) El Ali, B.; Okuro, K.; Vasapollo, G.; Alper H. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4264; c) Troisi, L.; Vasapollo, G.; El-Ali, B.; Mele, G.; Florio, S.; Capriati V. *Tetrahedron Letters* 1999, 40 1771. d) Vasapollo, G.; Scarpa, A.; Mele, G.; Ronzini, L.; El Ali, B. *Applied Organometallic Chemistry* 2000, 14, 739.

NATURAL ZEOLITES FOR LEAD REMOVAL

A. Mameli^{1,2}, A. Cincotti^{1,2*}, N. Lai³, S. Naitza⁴, M. Palomba⁵, R. Orrù^{1,2}, G. Cao^{1,2,3*}

¹ Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA) Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" (INCA) P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy ²Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale "la Chimica per l'Ambiente" c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy ³CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy ⁴Dip. di Geoingegneria e Tecnologie Ambientali, Università di Cagliari, P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy

⁵Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del CNR Università di Cagliari, P.zza D'armi 09123 Cagliari, Italy

Metals are very toxic elements and their discharge into receiving waters causes detrimental effects on human health and the environment. Metals' removal from industrial effluents has become mandatory. Among the technologies for metal removal such as precipitation, oxidation, reduction, coagulation, ion exchange seems to be an attractive method especially when low cost minerals like natural zeolites can be used as exchangers and sorbent materials.

Zeolites have been intensively studied in the last half century, however the economically advantageous application of natural zeolites in the treatment of effluent polluted by heavy metals has gained renewed attention recently. In particular, the affinity of natural zeolites for lead and ammonium ions is acknowledged in the literature, and applied, to some extent, on an industrial scale to the removal of ammonia from municipal wastewaters.

For these reasons, this study aims to investigate the practical exploitation of natural zeolite as a low cost ion exchange and sorbent material by comparing their performance on lead ions removal from aqueous solutions.

The material investigated was collected at different sites in the Bonorva and Romana (Sardinia, Italy) neighborhood. The rock mineralogy was investigated by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD and SEM analysis demonstrated that the sardinian zeolites are mainly constituted by clinoptilolite with minor contents of mordenite, quartz and feldspar. The chemical composition of the natural materials was analysed by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP). The cation exchange capacity (CEC) was determined by means of the "cross exchange method", and was found to be in the range of 1[2 meq/g for all the zeolites investigated. The natural materials are used either as received or once converted into the sodium form. Equilibrium data for lead ion and the natural materials are obtained. The corresponding behaviour is quantitatively correlated using Langmuir isotherm, whose parameters are estimated by fitting the equilibrium data.

The comparison between the experimental data shows that the uptake capacity increases converting the zeolites in the sodium form. Furthermore the adsorption capacities of the zeolites investigated fall within the corresponding range reported in the literature for other natural clinoptilolite.

Next we consider the adsorption experiments performed using the natural and modified adsorbents. The natural materials were packed in a glass column, through which a water solution containing known lead concentration was percolated in an up-flow manner. The complete experimental breakthrough curves corresponding to an inlet flow rate equal to 1.2 L/h shows, that the bed volumes for the zeolites investigated corresponding to the so-called breakpoint result to be of the same order of typical bed volumes values reported in the literature for the removal of various pollutants using

natural zeolite-bearing materials.

Fixed-bed experiments were quantitatively correlated using a model recently proposed in the literature which includes axial dispersion as well as a new approximate rate law for non-linear adsorption and diffusion in spherical adsorbent particle based on an equivalent film resistance model. The model demonstrates to be able to predict fairly well the corresponding breakthrough curve.

Equilibrium uptake as well as fixed bed dynamic investigation supports the exploitation of the sardinian natural clinoptilolite considered in this work as a potential exchanger and sorbent material for lead removal.

LACCASE-CATALYZED REMOVAL OF PHENOLICS IN OLIVE-MILL WASTEWATER AND IMPACT ON DURUM WHEAT GERMINABILITY

R. Casa¹, A. D'Annibale², R. Marabottini², F. Pieruccetti¹, S.R. Stazi², G. Giovannozzi Sermanni², B. Lo Cascio¹

¹DIPARTIMENTO DI PRODUZIONE VEGETALE UNIVERSITÀ DELLA TUSCIA VITERBO

²DIPARTIMENTO DI AGROBIOLOGIA & AGROCHIMICA UNIVERSITÀ DELLA TUSCIA VITERBO

Olive-mill wastewater (OMW) is a byproduct of the olive oil extraction process. Huge amounts ($30 \times 10^7 \text{ m}^3$) of this effluent are annually produced in the Mediterranean area causing environmental concern. Among the disposal procedures of this wastewater, the practice of its spreading in agricultural soils is normally accomplished on the basis of several technical criteria which mainly take into account (i) soil texture, (ii) effluent volume/soil surface ratio (iii) organic load. These criteria are used in order to avoid possible damage to the crops. In fact, it is widely known that some phenolic components in OMW can exert a significant phytotoxic effect on higher plants, especially during germination and seedling development. For this reason, it has been suggested that land spreading should be performed at least three weeks before sowing. Moreover, OMW has been reported to exert a significant algistatic and antibacterial activity which are mainly due to its phenolic fraction. Therefore, the fate of this fraction is a key factor to be taken into account both when considering OMW disposal in receiving water bodies and when employing it for fertirrigation purposes. Consequently, it should be of interest to study and to set-up biological pretreatments aimed at removing OMW phenolics. In alternative to their mineralization carried out by the soil microflora, these compounds can undergo phenoloxidase-mediated coupling reactions in terrestrial ecosystems, leading to their polymerization. These polymerized products display humic-like properties and a lower bioavailability than parent compounds. One of the most ubiquitous phenoloxidases is laccase (E.C. 1.10.3.2 *para*-benzenediol oxygen:oxidoreductase). This enzyme is a blue-copper oxidase able to bring about the oxygen-dependent one-electron oxidation of a wide array of phenolic and non-phenolic substrates. In the present study, a laccase isoenzyme purified from solid-state cultures of the fungus *Lentinula edodes* Berk Pegler was used to perform OMW dephenolization. Olive-mill wastewater treatment with laccase resulted in a $65 \pm 3.4\%$ and $86 \pm 2.1\%$ reduction in total phenols and *ortho*-diphenols, respectively. Chromatographic analyses showed that catechol was completely removed and that the removal efficiency of a large number of phenolic compounds was higher than 85%. Germinability tests conducted with durum wheat seeds (*Triticum durum* L.) in the presence of several dilutions of untreated OMW showed an evident concentration-dependent inhibition of germinability. The undiluted wastewaters completely suppressed seed germination, while a highly significant inhibition was found up to an effluent dilution rate of 1:8 ($p < 0.001$). Further dilutions did not affect seed germinability as assessed by comparison with the control (distilled water). With the exception of the undiluted effluent, a significant increase in germinability was observed in laccase-treated OMW samples at all dilutions tested.

RIMOZIONE DI FENOLI DA ACQUE DI VEGETAZIONE MEDIANTE L'USO DI LACCASI E IMPATTO SULLA GERMINABILITÀ DEL GRANO DURO

R. Casa¹, A. D'Annibale², R., Marabottini², F. Pieruccetti¹, S.R. Stazi², G. Giovannozzi Sermanni², B. Lo Cascio¹

¹DIPARTIMENTO DI PRODUZIONE VEGETALE UNIVERSITÀ DELLA TUSCIA VITERBO

²DIPARTIMENTO DI AGROBIOLOGIA & AGROCHIMICA UNIVERSITÀ DELLA TUSCIA VITERBO

Le acque di vegetazione (AV) sono un residuo del processo di estrazione dell'olio di oliva. Annualmente, volumi enormi ($30 \times 10^7 \text{ m}^3$) di questo effluente vengono prodotti nell'area del Mediterraneo. Tra le procedure di smaltimento, la pratica dello spandimento delle AV su suolo agrario è generalmente realizzata tenendo conto di alcuni parametri tecnici tra i quali (i) la tessitura del suolo, (ii) il rapporto volume di effluente/superficie del suolo (iii) carico organico apportato. Questi criteri servono a evitare un possibile danno alle colture. Infatti, è noto che le componenti fenoliche delle AV possono esercitare un significativo effetto fitotossico su piante superiori. Per questa ragione, è stato suggerito che lo spandimento vada realizzato almeno 3 settimane prima della semina. Inoltre, è stato mostrato come la frazione fenolica delle AV abbia un significativo effetto algistatico e antibatterico. Perciò, il destino di questa frazione è un fattore chiave nel valutare un approccio di smaltimento del refluo. Di conseguenza, lo studio e la messa a punto di pretrattamenti biologici finalizzati alla rimozione dei fenoli dalle AV sono tuttora elementi di sicuro interesse. In alternativa alla loro mineralizzazione da parte delle microflora del suolo, questi composti possono soggiacere a reazioni di accoppiamento ossidativo mediate da enzimi fenolossidasi in ecosistemi terrestri, che portano ad una loro polimerizzazione. Questi prodotti polimerici mostrano proprietà umo-simili e una più bassa biodisponibilità rispetto ai loro precursori. Una delle fenolossidasi più ubiquitarie è la laccasi (E.C. 1.10.3.2 *para*-benzenediolo ossigeno:ossidoreduttasi), una cupro-proteina che catalizza l'ossidazione mono-elettronica di un'ampia gamma di composti fenolici e non fenolici. In questo studio, un isoenzima di laccasi purificato da colture solid-state del fungo *Lentinula edodes* Berk Pegler è stato impiegato per rimuovere i fenoli dalle AV. Tale trattamento ha portato a riduzioni pari al $65 \pm 3.4\%$ e $086 \pm 2.1\%$ nei totali fenoli ed *orto*-difenoli, rispettivamente. Le analisi cromatografiche condotte su AV trattate con l'enzima mostravano una completa degradazione del catecolo ed un'efficienza di rimozione di un largo numero di fenoli superiore all'85%. Tests di germinabilità condotti con semi di grano duro (*Triticum durum* L.) in presenza di varie diluizioni mostravano nelle AV non trattate un evidente fenomeno di inibizione della germinazione dipendente dalla concentrazione. Le AV non diluite determinavano una completa soppressione della germinazione mentre un'inibizione altamente significativa era evidente fino ad una diluizione pari a 1:8 ($p < 0.001$). Al di sopra di tale diluizione, la percentuale di germinazione non differiva rispetto al controllo condotto con acqua deionizzata. Il trattamento con laccasi determinava una notevole riduzione della fitotossicità dell'effluente ed un incremento del vigore germinativo.

NAPHTALENESULPHONIC COMPOUNDS BIODEGRADATION PRELIMINARY TESTS

Canepa P., Cauglia F., G. Milone, Zappavigna B.

Dep. Chemistry and Industrial Chemistry, via Dodecaneso 31 (Genova, Italy)

The naphthalenesulphonic compounds, because of the possibility to introduce amino- and hydroxylic-groups in their double aromatic ring to obtain amino- and hydroxylicsulphonic acids, are very important industrial intermediates, especially in the azodyes field.

The sulphonic group increases the water solubility of these compounds, but it results to be xenobiotic.

In this work we have tested the possibility to optimize a biological treatment (*Bioremediation*) applied to the contaminated site of Cengio (ACNA) by using microorganisms naturally living in the soil.

Several studies about have tested that the NS can be completely degraded by the known naphthalene metabolic sequences; for this reason we have supposed to use the own autochthonous microorganisms ability, opportunely adapted, to remediate polluted sites.

The autochthonous microorganisms efficiency has been compared with the consortium exogenous efficiency, after an *Augmentation* process. The results show a quite whole reduction in pollutants after a 35 days treatment in a slurry-phase bioreactor.

References

- 1 - H. Greim, J. Ahlers, R. Bias, B. Broecker, H. Hollander, H.P. Gelbke, H.J. Klimisch, I. Mangelsdorf, A. Paetz, N. Schong, G. Stropp, R. Vogel, C. Weber, K. Ziegler-Skylakakis, E. Bayer, "Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: structure-activity relationship". Chemosphere 28 (12), 2203-2236 (1994).
- 2 - C. Brilon, W. Beckmann, H. Knackmuss, "Catabolism of naphthalenesulfonic acids by Pseudomonads sp. A3 and Pseudomonas sp. C22". Applied and Environmental Microbiology 42 (1), 44-55 (1981).
- 3 - C. Brilon, W. Beckmann, M. Hellwig, H. Knackmuss, "Enrichment and Isolation of naphthalenesulfonic acids utilizing Pseudomonas". Applied and Environmental Microbiology 42 (1), 39-43 (1981).
- 4 - R.M. Wittich, H.G. Rast, H.J. Knackmuss, "Degradation of naphthalene-2,6 and naphthalene-1,6-disulfonic acid by a Moraxella sp.". Applied and Environmental Microbiology 54 (7), 1842-1847 (1988).

PROVE PRELIMINARI DI BIODEGRADAZIONE DI COMPOSTI NAFTALENSOLFONICI

Canepa P., Cauglia F., G. Milone, Zappavigna B.

Dep. Chemistry and Industrial Chemistry, via Dodecaneso 31 (Genova, Italy)

I composti naftalensolfonici (NS) devono la loro importanza industriale alla loro estrema versatilità di applicazione grazie alla possibilità di poter introdurre sul doppio anello aromatico gruppi amminici e gruppi ossidrilici con formazione di acidi ammino e idrossinaftalensolfonici. I NS vedono il loro impiego principale negli azocoloranti e, nonostante il gruppo solfonico ne aumenti grandemente la loro solubilità in acqua, tuttavia li rende altamente xenobiotici (1).

In questo lavoro si è verificata la possibilità di ottimizzazione di un trattamento di tipo biologico (*Bioremediation*) nel recupero del sito industriale dell'ACNA di Cengio dismesso sottoposto a forte contaminazione da NS, utilizzando i microrganismi naturalmente presenti nel terreno.

Numerosi studi in merito hanno provato che i NS possono essere degradati completamente attraverso le sequenze cataboliche conosciute del naftalene (2,3,4) per questo motivo si è pensato di sfruttare la capacità degradativa intrinseca di popolazioni microbiche, opportunamente adattate a tale scopo, nella bonifica di suoli contaminati. L'efficacia dell'impiego di microrganismi autoctoni è stata inoltre confrontata con quella di un consorzio di microrganismi esogeni reperibili commercialmente, dopo opportuno trattamento di *Augmentation*.

I risultati evidenziano un quasi totale abbattimento delle specie inquinanti dopo 35 giorni di trattamento in un reattore a fase slurry.

L'elevata solubilità in acqua dei composti solfonati premette di incrementare al meglio la cinetica di degradazione nel sistema predisposto.

DETECTION OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS IN SAMPLES COLLECTED FROM SEWAGE TREATMENT PLANTS

Mirasoli Mara¹, Pasini Patrizia¹, Michelini Elisa¹, D'Ascenzo Giuseppe², Di Corcia Antonio², Gentili Alessandra², Sergi Manuel², Roda Aldo¹

1 Department of Pharmaceutical Sciences, University of Bologna, Italy.

2 Department of Chemistry, University "La Sapienza", Roma, Italy

Many endocrine disrupting compounds (EDCs), molecules able to interact with estrogen receptors causing adverse effects, are continuously introduced into the environment. Our objective was to evaluate the applicability of bioanalytical methods (whole-cell biosensors and immunometric methods) to the development of high-throughput screening assays for the analysis of EDCs in aqueous samples collected from influents and effluents of activated sludge sewage treatment plants. Results obtained on the samples were compared with those obtained by means of a HPLC-MS/MS analysis that allowed the determination of the main estrogens (17 β -estradiol, estrone, estriol and etinylestradiol) at ppt levels, involving solid phase extraction (SPE) on Carbograph 4 columns and HPLC-electrospray-MS/MS analysis.

We utilized a luminescent whole-cell biosensor, based on bioengineered *Saccharomyces cerevisiae* cells expressing the estrogen receptor and containing the reporter gene *b-gal*, which expression being regulated by an "estrogen responsive element" sequence. These cells synthesize the enzyme β -galactosidase only when the estrogen receptor is activated by any EDC present in the sample and are therefore suitable for a direct first level screening of the samples. However, the results obtained on the analyzed samples indicated that, despite being the biosensor responsive to various EDCs in standard solution, it is not suitable for the application to real environmental samples analysis, since it provided lower responses than expected and many false negatives. This happened even when samples were subjected to a preliminary SPE on C18 columns, that provided a partial purification and concentration of the EDCs. This was probably due to non-specific interaction of the complex sample matrix with the biological system. We therefore developed a competitive chemiluminescent enzyme immunoassay (CLEIA) for the analysis of 17 β -estradiol in environmental samples and we applied it to the same sewage treatment plant samples, subjected to a preliminary SPE on C18 columns. In order to prevent a possible inactivation of the enzyme label due to the complex sample matrix, an indirect CLEIA method was developed that involves the immobilization of a steroid-protein conjugate on the wells of a microtiter plate and the addition of an enzyme-labelled antibody only after the competition has occurred and after a washing step. The method provided a limit of detection of 5 ng/L, corresponding to 50 pg/L in the sample 100-fold concentrated during SPE. Comparison of the results with those obtained by HPLC-MS/MS analysis showed that the CLEIA method caused a 10-15% underestimation of 17 β -estradiol concentration, probably due to the different SPE protocols used in the two methods, with a narrow dispersion of data ($r=0.93$). Since this underestimation is constant, the method could be applied to a high-throughput first level screening on the samples collected from influents and effluents of sewage treatment plants, showing that the activated sludge treatment is efficient in removing 17 β -estradiol from influents. Using the same principle, in the future it will be possible to develop CLEIA methods for the analysis of other EDCs, in order to provide a complete evaluation of EDCs content in environmental samples.

DETERMINAZIONE DI MODULATORI ENDOCRINI IN CAMPIONI DI ACQUE REFLUE PRIMA E DOPO TRATTAMENTO DI DEPURAZIONE

Mirasoli Mara¹, Pasini Patrizia¹, Michelini Elisa¹, D'Ascenzo Giuseppe², Di Corcia Antonio², Gentili Alessandra², Sergi Manuel², Roda Aldo¹

1 Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università degli Studi di Bologna.

2 Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

Molti modulatori endocrini (endocrine disrupting compounds, EDC), molecole naturali o di sintesi che interagiscono con il recettore per gli estrogeni alterando il funzionamento del sistema endocrino, sono rilasciate nell'ambiente come prodotti di varie attività. Abbiamo studiato l'applicabilità di alcuni metodi bioanalitici (biosensori cellulari e metodi immunoenzimatici) a screening ad elevata produttività per la determinazione di EDC in campioni di acqua prelevati in ingresso ed in uscita da impianti di depurazione urbani a fanghi attivi. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti sugli stessi campioni utilizzando un metodo cromatografico, basato su un'estrazione in fase solida (SPE) (Carbograph 4 come adsorbente) seguita da un'analisi HPLC-MS/MS con interfaccia elettrospray, che ha permesso di determinare le concentrazioni dei principali estrogeni (17 β -estradiolo, estriolo, estrone, etinilestradiolo) a livello dei ppt.

Abbiamo utilizzato un biosensore basato sull'uso di cellule di *Saccharomyces cerevisiae* transgeniche, le quali contengono il recettore per gli estrogeni ed il gene reporter *b-gal*, la cui espressione è controllata da una sequenza "estrogen responsive element". Le cellule sintetizzano l'enzima β -galattosidasi in presenza di qualsiasi sostanza in grado di attivare il recettore per gli estrogeni e sono quindi adatte per la misura diretta di tutti gli EDC nel campione. I risultati ottenuti sui campioni analizzati, tuttavia, hanno mostrato che nonostante il biosensore sia in grado di rispondere a vari EDC in soluzioni standard, non è adatto all'analisi di campioni ambientali in quanto produce una risposta inferiore a quella attesa o falsamente negativa. Questo anche quando i campioni sono stati sottoposti ad una fase preanalitica di SPE e concentrazione su colonnine C18. Verosimilmente è presente un'interferenza con il funzionamento del sistema biologico, dovuta alla natura complessa della matrice del campione. Abbiamo quindi sviluppato un metodo immunoenzimatico competitivo chemiluminescente (CLEIA) per la determinazione del 17 β -estradiolo e l'abbiamo applicato all'analisi dei campioni dopo SPE su C18. Al fine di evitare un contatto diretto tra tracciante enzimatico e la matrice complessa del campione, è stato sviluppato un metodo indiretto, che prevede l'immobilizzazione di un derivato steroide-proteina su pozzetti di una piastra microtiter e l'aggiunta di un anticorpo marcato con perossidasi solo a reazione competitiva avvenuta e dopo lavaggio. Il metodo presenta un limite di rivelazione di 5 ng/L, che corrisponde a 50 pg/L nel campione concentrato 100 volte. Il confronto dei risultati con il metodo HPLC-MS/MS ha mostrato che il metodo CLEIA produce una sottostima media del 10-15%, probabilmente dovuta al diverso processo di estrazione utilizzato nei due metodi, con una bassa dispersione dei dati attorno alla retta ($r=0,93$). Essendo la sottostima costante, e' stato possibile applicare il metodo come screening di primo livello sui campioni prelevati in ingresso ed in uscita dagli impianti di depurazione, dimostrando una buona efficienza di rimozione del 17 β -estradiolo dopo trattamento di depurazione con fanghi attivi. Utilizzando lo stesso principio, sarà possibile in futuro sviluppare metodi CLEIA per altri EDC, in modo da disporre di un quadro completo del contenuto in EDC del campione.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHOTOCATALYTIC MEMBRANES MADE BY CELLULOSE TRIACETATE FILLED WITH TiO₂

Raffaele Molinari^{(a,c)*}, GianLuca Scicchitano^(a), Fabrizio Pirillo^(a), Enrico Drioli^(a,c), Vittorio Loddo^(b), Leonardo Palmisano^(b), Mario Schiavello^(b)

Department of Chemical and Materials Engineering, University of Calabria, via P. Bucci, I-87030 Rende (CS) - Italy. Ph. ++39-0984-492090; Fax ++39-0984-492058; E-mail: r.molinari@unical.it

Department of Chemical Engineering, Processes and Materials, University of Palermo, viale delle Scienze, I-90128 Palermo – Italy

Research Institute on Membrane and Modelling of Chemical Reactors, IRMERC-CNR, c/o University of Calabria, via P. Bucci, cubo 17/C, I-87030 Rende (CS) Italy.

Heterogeneous photocatalysis is a powerful method for achieving a complete mineralisation of organic pollutants in aqueous solutions. Polycrystalline TiO₂ is the most used photocatalyst owing to its photostability and economicity. Some polymeric membranes prepared by cellulose triacetate (CTA), 2-nitrophenyloctyl ether (2-NPOE) and chloroform as membrane forming system by using the technique of precipitation by evaporation of the solvent were studied. TiO₂ P25 Degussa ($\approx 20\%$ rutile, $\approx 80\%$ anatase, specific surface area $\approx 55\text{ m}^2/\text{g}$) was added to these solutions. For all membranes the weight ratio TiO₂/Polymer was in the range 0.5:1 to 2:1. Membrane samples were characterized by permeability measurements, and photostability tests, by using a pressurized cell containing the membrane, and SEM observations finding the more interesting ratios of polymer-plasticizant-solvent-catalyst of the membrane forming mixtures. A preliminary investigation was performed in order to evaluate the photocatalytic activity of the selected membranes filled with TiO₂ for the oxidation of 4-nitrophenol and Congo red dye as model molecules in aqueous solutions. Results showed that using in suspension the same mass of catalyst entrapped in the membrane area exposed to light a more efficient degradation of pollutants was obtained.

La fotocatalisi eterogenea è un metodo potente per raggiungere la completa mineralizzazione di inquinanti organici in soluzioni acquose. Il catalizzatore più usato è TiO₂ policristallino a causa della sua fotostabilità ed economicità. Sono state preparate alcune membrane polimeriche con triacetato di cellulosa (CTA), 2-nitrofenile octil-etere (2-NPOE) and cloroformio come sistema che forma la membrana impiegando la tecnica della precipitazione per evaporazione del solvente. A queste soluzioni venne addizionato TiO₂ P25 Degussa ($\approx 20\%$ rutile, $\approx 80\%$ anatase, area specifica $\approx 55\text{ m}^2/\text{g}$). Per tutte le membrane il rapporto in peso TiO₂/Polimero fu nell'intervallo 0.5:1 a 2:1. I campioni di membrana furono caratterizzati mediante misure di permeabilità e test di fotostabilità, con impiego di una cella in pressione contenente la membrana, e con osservazioni SEM trovando il rapporto più interessante polimero-plasticizzante-solvente-catalizzatore della miscela che forma la membrana. Venne condotta una sperimentazione preliminare per valutare l'attività fotocatalitica delle membrane selezionate riempite con TiO₂ utilizzando l'ossidazione del 4-nitrofenolo e del colorante Congo red come molecole modello in soluzioni acquose. I risultati ottenuti mostrano che la stessa massa di catalizzatore, intrappolato nell'area di membrana esposta alla luce, se usata in sospensione rende più efficace la degradazione dell'inquinante.

Acknowledgements: Financial support from MURST (Rome) (Project L.488/92 of INCA Consortium) and IRMERC-CNR (CS) is acknowledged.

INNOVATIVE AUTOMATIC SYSTEM FOR THE MULTIPARAMETRIC REMOTE MONITORING OF THE WATER QUALITY RESOURCES. LIFE PROJECT 99ENV/IT/000002

S.M. Murgia, A. Poletti, R. Selvaggi

UNIVERSITY OF PERUGIA, DEPARTMENT OF CHEMISTRY, VIA ELCE DI SOTTO, 8 06123 PERUGIA-ITALY

P. Capocecera, E. Baldrati, R. Bruschi

ENEA, CR CASACCIA – 00060 ROMA-ITALY

Recent indications of the international scientific community recommend our planet's water resources safeguard through in-depth controls of their quality, by a more rational use, and by interventions aimed at their clearance. The quality control of waters, generally is made by discontinuous samplings and laboratory analysis or, just in few cases, with automatic on-line systems, able to determine only a limited number of chemical and physical-chemical parameters. All that represented an hard hindrance to an effective evaluation of the water resources quality, which require, otherwise, the knowledge of a high number of parameters detected in a systematic and continuous way to be elaborated by statistical multivariate techniques. To answer to these demands, a prototype, working in an on-line and remote way, was realized; it is able to detect most chemical and physical-chemical parameters characterizing the quality of water bodies, whose structure bases itself on the integration of analytical reliable and tested instrumentations, fed by a hydraulic line for the sample adduction and make-up and a dedicated software for management of the whole analytical process. The system is constituted by:

1. two ionic chromatographs with suppressed conductivity detector for the simultaneous determination of F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , $S_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} , supplied by a dedicated software which manages the analytical methods, the sample adduction in the loop, the data acquisition and their next elaboration;
2. a single probe for the determination of physical-chemical parameters pH, dissolved oxygen, conductivity, redox potential and temperature, also it supplied with dedicated software which manages electrodes calibrations and the acquisition of analytical data;
3. supervision software, which manages the whole analytical process, included registration and transmission of the gathered data, as just the system alarms to the remote positions of the administrators;
4. software which allows the control and the management in remote of the whole system, through a Client Server architecture.

The data validity is assured by tests made automatically, for every cycle of analysis, by the comparison with standard solutions. The prototype, assembled in shelter, is placed, at present, on the right bank of the Lao river at Scalea (Cosenza - Italy), where it makes in continue analysis of the river waters and the drinking ones from two wells. Only rare and economic interventions are required for the management and the routine maintenance. Because its constructive conception, the system is extremely flexible and adaptable to the detection of micropollutants, as the heavy metals or particular classes of organic compounds. The tuning of a new system of sampling dedicated to the analytical of the acid rains is in the way to be carried out.

Further project details are related by the web-site www.watermultisensor.laolife.it.

**SISTEMA AUTOMATICO INNOVATIVO PER IL MONITORAGGIO REMOTO
MULTIPARAMETRICO DELLA QUALITÀ DELLE RISORSE IDRICHE. PROGETTO
LIFE 99ENV/IT/000002**

S.M. Murgia, A. Poletti, R. Selvaggi

UNIVERSITÀ DI PERUGIA, DIPARTIMENTO DI CHIMICA, VIA ELCE DI SOTTO, 8 06123 PERUGIA-ITALIA

P. Capocecera, E. Baldrati, R. Bruschi

ENEA, CR CASACCIA – ROMA-ITALIA

Recenti indicazioni della comunità scientifica internazionale raccomandano la salvaguardia delle risorse idriche del nostro pianeta mediante approfonditi controlli della loro qualità, un utilizzo più razionale, ed interventi mirati al loro risanamento. Il controllo della qualità delle acque, generalmente effettuato con campionamenti discontinui e analisi di laboratorio o, solo in pochi casi, con sistemi automatici on-line in grado di determinare soltanto un limitato numero di parametri chimici e chimico-fisici. Tutto ciò ha rappresentato un forte ostacolo ad un efficace esame della qualità delle risorse idriche che richiede invece la conoscenza di un elevato numero di parametri rilevati in modo sistematico e continuo da elaborare con tecniche statistiche *multivariate*. Per dare risposta a queste esigenze è stato realizzato un prototipo in grado di rilevare on-line e in remoto, la maggior parte dei parametri chimici e chimico-fisici caratterizzanti la qualità dei corpi idrici, la cui struttura si basa sull'integrazione di strumentazioni analitiche affidabili e collaudate, alimentate da una linea idraulica per l'adduzione e il make-up del campione e di un software dedicato per la gestione dell'intero processo analitico. In particolare il sistema è costituito da:

1. due cromatografi ionici con rivelatore a conducibilità soppressa per la determinazione simultanea di F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , $S_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} , muniti di software dedicato che gestisce i metodi analitici, l'adduzione del campione nel loop dalla cella di campionamento, l'acquisizione dei dati e la loro successiva elaborazione;
2. una sonda multiparametrica per la determinazione dei parametri chimico-fisici pH, ossigeno disciolto, conducibilità, potenziale redox e temperatura, anch'essa munita di software dedicato che gestisce la calibrazione degli elettrodi e l'acquisizione dei dati analitici;
3. software di supervisione che gestisce l'intero processo analitico, compresa l'archiviazione dei dati raccolti e la trasmissione degli stessi, come pure degli allarmi del sistema alle postazioni remote dei gestori;
4. software che permette il controllo e la gestione in remoto dell'intero sistema, attraverso un'architettura di Client Server.

La validità dei dati viene assicurata da test effettuati automaticamente, per ogni ciclo di analisi, mediante il confronto con soluzioni standard. Il prototipo, assemblato in shelter è collocato attualmente sulla riva destra del fiume Lao presso Scalea (CS), dove effettua l'analisi in continuo delle acque del fiume e di quelle potabili, provenienti da due opere di captazione. Per la gestione e la manutenzione vengono richiesti rari ed economici interventi. Per la sua concezione costruttiva il sistema risulta particolarmente flessibile e adattabile al rilevamento anche di microinquinanti quali metalli pesanti o particolari classi di composti organici. E' in atto la messa a punto di un nuovo sistema di campionamento dedicato al rilevamento analitico delle piogge acide.

I particolari del progetto sono riportati nel sito web www.watmultisensor.laolife.it.

**AQUEOUS BIPHASIC HYDROFORMYLATION CATALYSED BY PROTEIN RHODIUM
COMPLEXES: AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY INDUSTRIAL PROCESS**

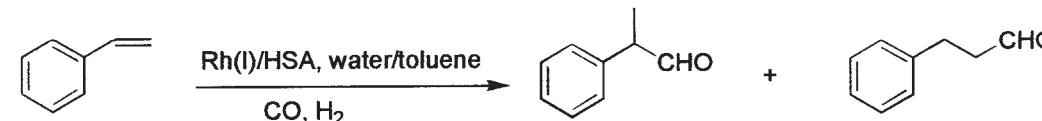
C. Bertucci,^a C. Botteghi,^b M. Marchetti,^c S. Paganelli^b

^a Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Bologna, via Belmeloro 6, I-40126 Bologna, Italy

^b Dipartimento di Chimica - Università Ca' Foscari di Venezia, Calle Larga Santa Marta 2137, I-30123 Venezia, Italy.

^c Istituto per l'Applicazione per le Tecniche Chimiche Avanzate ai Problemi Agrobiologici - CNR, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy.

The water soluble complex deriving from $Rh(CO)_2(acac)$ and Human Serum Albumin (HSA) resulted efficient in the hydroformylation of several olefin substrates. The chemoselectivity and regioselectivity were generally higher with respect to those obtained by using the classic catalytic systems like TPPTS-Rh(I) (TPPTS = triphenylphosphine - 3,3',3'' - trisulfonic acid trisodiumsalt). Styrene and 1-octene, for instance, were converted in almost quantitative yield into the corresponding *oxo*-aldehydes at 60°C and 70 atm ($CO/H_2 = 1$) even at very low $Rh(CO)_2(acac)$ /HSA catalyst concentrations. Other olefinic substrates like *m*-diisopropenylbenzene, 4-vinyl-1-cyclohexene and 5-vinyl-2-norbornene were subjected to this *oxo* process: in all cases, both regio- and chemoselectivity were very similar to those obtained with rhodium carbonyl complexes by carrying out the reaction in organic solvents.



The possibility of easily recovering and recycling the catalytic aqueous solution makes the system environmentally friendly and liable of industrial application for fine chemicals production. Circular dichroism technique was useful in demonstrating the Rh(I) binding to the protein and to give information on the stability in solution of the catalytic system.

Some other less expensive proteins like bovine serum albumine (BSA), papain and egg-albumin, have been used to replace HSA complexing agent for Rh(I). The results were less impressive with respect to those obtained using HSA and their complexes with Rh(I) were much less stable.

LA REAZIONE DI IDROFORMILAZIONE IN AMBIENTE BIFASICO ACQUOSO CATALIZZATA DA COMPLESSI IDROSOLUBILI PROTEINA-RODIO: UN PROCESSO INDUSTRIALE A BASSO IMPATTO AMBIENTALE

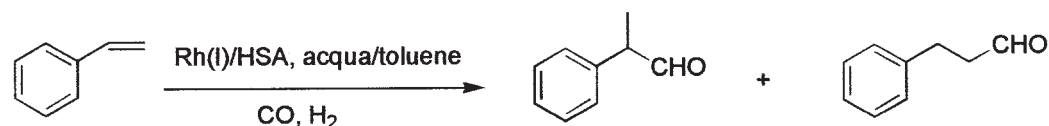
C. Bertucci,^a C. Botteghi,^b M. Marchetti,^c S. Paganelli^b

^a Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Bologna, via Belmeloro 6, I-40126 Bologna, Italy

^b Dipartimento di Chimica - Università Ca' Foscari di Venezia, Calle Larga Santa Marta 2137, I-30123 Venezia, Italy.

^c Istituto per l'Applicazione per le Tecniche Chimiche Avanzate ai Problemi Agrobiologici - CNR, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy.

Il complesso idrosolubile Rh(CO)₂acac/siero albumina umana (HSA) si è rivelato particolarmente efficiente nell'idroformilazione di substrati olefinici di varia struttura. La chemio- e regioselettività ottenute sono generalmente più elevate rispetto a quelle riscontrate usando il sistema catalitico TPPTS/Rh(I) (TPPTS = sale trisodico dell'acido trifenilfosfino-3,3',3''-trisolfonico). Lo stirene e l'1-ottene, per esempio, sono stati convertiti con resa quasi quantitativa nelle corrispondenti *oxo* aldeidi a 60°C e 70 atm (CO/H₂ = 1) anche usando concentrazioni del sistema catalitico Rh(CO)₂acac/HSA molto basse. Altri substrati olefinici come *m*-diisopropenilbenzene, 4-vinil-1-cicloesene e 5-vinil-2-norbornene sono stati idroformilati nelle condizioni di reazione sopra indicate: in tutti i casi, sia la regio- che la chemioselettività è molto simile a quella ottenuta con complessi carbonilici di rodio conducendo la reazione in solventi organici.



La possibilità di recuperare e riciclare facilmente la fase acquosa cataliticamente attiva rende questo sistema a basso impatto ambientale e suscettibile di applicazione industriale per la produzione di *fine chemicals*.

Misure di dicroismo circolare si sono mostrate utili per ottenere informazioni sul legame tra il metallo e la proteina e sulla stabilità del sistema catalitico in soluzione.

Altre proteine meno costose, come la siero albumina bovina (BSA), la papaina e l'albumina dell'uovo, sono state usate al posto dell'HSA come agenti complessanti del Rh(I): i risultati sono stati meno interessanti rispetto a quelli ottenuti usando HSA ed i relativi complessi con il rodio mostrano una minore stabilità.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYL-ORANGE AND ORANGE II IN AQUEOUS SUSPENSION OF TITANIUM DIOXIDE UNDER SOLAR IRRADIATION

V. Augugliaro¹, C. Baiocchi², A. Bianco-Prevot², E. García-López¹,
V. Loddo¹, G. Marci¹, L. Palmisano¹, E. Pramauro², M. Schiavello¹

¹Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, 90128, Palermo, Italy

²Dip. di Chimica Analitica, Università di Torino, via P. Giuria 5, 10125 Torino, Italy

ABSTRACT: The photodegradation of two common and very stable azo-dyes, i.e. methyl-orange, MeO, (C₁₄H₁₄N₃SO₃Na) and orange II, OII, (C₁₆H₁₁N₂SO₄Na), is reported. The photocatalytic oxidation was carried out in aqueous suspensions of polycrystalline TiO₂ irradiated by sunlight. Compound parabolic collectors, installed at the "Plataforma Solar de Almería" (PSA, Spain) were used as the photoreactors. The disappearance of colour and substrates together with the abatement of total organic carbon content was monitored. The dependence of dye photo-oxidation rate on: (i) substrate concentration; (ii) catalyst amount; and (iii) initial pH was investigated. The influence of the presence of strong oxidant species (H₂O₂, S₂O₈²⁻) and some ions (Cl⁻, SO₄²⁻) on the process was also studied.

The presence of Cl⁻ and SO₄²⁻ ions did not affect the reaction rates. The presence of H₂O₂ did not affect appreciably the photodegradation rate of MeO whereas the presence of S₂O₈²⁻ was strongly beneficial. The presence of H₂O₂ and S₂O₈²⁻ was always beneficial for OII photodegradation. The identification of photo-oxidation intermediates has been carried out by means of HPLC-MS. For MeO the presence of progressively demethylated products was confirmed while hydroxylated products are totally absent. For OII photocatalytic oxidation no significant amounts of intermediates were found.

RIASSUNTO: L'ossidazione fotocatalitica di due coloranti azoici comuni e molto stabili come il metilarancio e l'arancio due è stata condotta in sospensioni acquose di TiO₂ policristallino irradiato mediante luce solare. A questo scopo sono stati utilizzati fotoreattori cilindrici irradiati mediante collettori parabolici installati presso la "Plataforma Solar de Almería" in Spagna. Durante la reazione è stata seguita la scomparsa del colore e dei substrati insieme all'abbattimento del carbonio organico totale. È stata investigata la dipendenza della velocità di foto-ossidazione dai seguenti parametri: (i) concentrazione di substrato, (ii) quantità di catalizzatore e (iii) pH iniziale. È stata studiata l'influenza della presenza di specie ossidanti (H₂O₂, S₂O₈²⁻) e di alcuni ioni (Cl⁻, SO₄²⁻). La presenza di ioni Cl⁻ e SO₄²⁻ non influisce sulla velocità di reazione. La presenza di S₂O₈²⁻ aumenta la velocità di degradazione del MeO mentre la presenza di H₂O₂ è ininfluente. La presenza di H₂O₂ o S₂O₈²⁻ è sempre benefica per la degradazione dell'OII. L'identificazione degli intermedi è stata eseguita mediante HPLC-MS. Per MeO è stata confermata la presenza di intermedi progressivamente demetilati, mentre sono risultati assenti prodotti idrossilati. Per l'OII non sono stati trovati intermedi in quantità significativa durante la reazione di ossidazione fotocatalitica.

INTERACTION OF HUMIC ACIDS WITH THE MAJOR INORGANIC COMPONENTS OF NATURAL WATER

Alessandro De Robertis, Concetta De Stefano, Alberto Pettignano and Silvio Sammartano

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica dell'Università di Messina, Salita Sperone 31 (S. Agata), I-98166 Messina, Italy

Antonio Gianguzza and Santino Orecchio

Dipartimento di Chimica Inorganica dell'Università di Palermo, Viale delle Scienze I-90128, Palermo, Italy

Humic acids (HA) are natural polyelectrolytes that contain a variety of functional groups, whose molecular weight ranges from several hundred to several hundred thousand Daltons. They can form stable chelates with metal ions; thus, they can decrease the toxicity of metal ions (e.g., copper) and/or increase the biological availability of metal ion (e.g., iron). Many papers report data on HA characterization, acid-base behaviour, complexation capabilities; nevertheless, thermodynamic studies are lacking. We have recently extended our knowledge to HA-proton or HA-metal interaction thermodynamics. Two synthetic HA (synthesized in our laboratory), together with some natural HA (Fluka or extracted from the sediment of Ganzirri lake, Messina), purified according to the method recommended by IHSS, were characterized with several analytical techniques. Their acid-base properties were investigated by potentiometry (ISE- H^+), in different ionic media (alkali metal chlorides, tetralkylammonium chlorides and synthetic sea water) and at different ionic strength ($0 \leq I/\text{mol L}^{-1} \leq 0.5$) and salinity ($5 \leq S \leq 35$), at $t = 25^\circ\text{C}$. Potentiometric data were analysed by using the Högfeldt model, and interpreted with the Specific Interaction or the weak complex formation models. Other potentiometric ISE and calorimetric investigations are in progress.

Gli acidi umici (HA) sono polielettroliti naturali che contengono una grande varietà di gruppi funzionali, il cui peso molecolare può variare da diverse centinaia a diverse centinaia di migliaia di Dalton. Possono formare chelati con ioni metallici, così da diminuirne la tossicità (es. rame) e/o incrementarne la biodisponibilità (es. ferro). La bibliografia è ricca di lavori che riportano dati sulla caratterizzazione, sul comportamento acido-base e sulle capacità complessanti degli HA, però gli studi termodinamici sono lacunosi. Recentemente abbiamo esteso il nostro interesse alla termodinamica delle interazioni HA-protone ed HA-metallo. Due differenti HA (sintetizzati nel nostro laboratorio) ed alcuni HA naturali (Fluka o estratti dai sedimenti del lago di Ganzirri, Messina), purificati secondo il metodo raccomandato dall'IHSS, sono stati caratterizzati con diverse tecniche analitiche. Di essi sono state studiate le proprietà acido-base per via potenziometrica (ISE- H^+) in diversi mezzi ionici (cloruri di metalli alcalini, cloruri di tetralchilammonio e acqua marina sintetica) e a differenti forze ioniche ($0 \leq I/\text{mol L}^{-1} \leq 0.5$) e salinità ($5 \leq S \leq 35$), a $t = 25^\circ\text{C}$. I dati potenziometrici sono stati analizzati usando il modello proposto da Högfeldt e sono stati interpretati utilizzando di modello dell'Interazione Specifica o della formazione di complessi deboli. Altre differenti tecniche di misura (potenziometria-ISE, calorimetria) sono in corso d'applicazione.

SCREENING OF MICROBIAL STRAINS FOR LIPASE PRODUCTION ON OLIVE-MILL WASTEWATER

Petruccioli, M., D'Annibale, A., Giovannozzi Sermanni, G.

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.

The high organic load (COD 30000-150000 mg/l) of olive-mill wastewater (OMW), which is due to a wide range of biomolecules (phenols, organic acids, polyalcohols, sugars, lipids) suggests the possible use of OMW as a growth medium for the microbial production of enzymes. However, the chemical composition of OMW widely varies depending on several factors (cultivar, extraction process, harvesting period). Therefore, it is important to evaluate the capability of a defined microbial strain to produce the targeted enzyme on OMW with different characteristics. Another important factor is the intrinsic capability of the selected microorganism to significantly reduce the polluting load of the effluent. In this study, a screening aimed at producing extracellular lipase was conducted employing several microbial strains of *Geotrichum candidum* (NRRL 552, 553), *Rhizopus arrhizus* (NRRL 2286, 6431), *Aspergillus oryzae* (NRRL 1988, 495), *Aspergillus niger* (NRRL 334), *Candida cylindracea* (NRRL 17506) e *Penicillium citrinum* (1841, 3754, 118). In the preliminary phase, the highest lipase productions were obtained under non-optimized conditions after 168 h with *Geotrichum candidum* NRRL 553 (521 U/l) and *Candida cylindracea* (460 U/l). Though, interesting production levels were also achieved after 72 h by *Penicillium citrinum* strains (365, 320 and 375 U/l for NRRL 1841, NRRL 3754 and NRRL 118, respectively). The early attainment of the activity peak in conjunction with appreciable COD removals (more than 38%) prompted us to focus the attention on these strains. In particular, the lipase production was studied using OMW exhibiting COD/total sugars ratios ranging from 2 to 3.3. Surprisingly, highly significant differences between maximal production levels (MPL) were not observed. This was fully evident both when comparing MPL between different strains on the same effluent and when comparisons of the performances of a single strains were done on different OMW. As a matter of fact, regardless the tested conditions, the maximal production levels ranged between 350 and 400 U/l. For the successive experiments, aimed at optimizing culture conditions for enzyme production, and due to the lack of significant differences in MPL, strain 1841 was selected for its better capability to perform COD removal. Ammonium sulphate and olive oil were found to be the most suitable nitrogen source and inducer, respectively, to support enzyme production, whose maximal levels (658 U/l) were found after 168 h fermentation. Separation of the culture filtrate by anion-exchange chromatography led to the isolation of two different active fractions eluting at 0.144 (F1) and 0.280 M (F2) NaCl. Native polyacrylamide gel electrophoresis followed by activity staining showed the presence of five isozymes in F1 while a single activity band was evident in F2.

SCREENING DI CEPPI MICROBICI PER LA PRODUZIONE DI LIPASI EXTRACELLULARI DA ACQUE REFLUE DI FRANTOIO

Petrucchioli, M., D'Annibale, A., Giovannozzi Sermanni, G.

Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo.

L'elevato carico organico delle acque reflue di frantoio (COD 30000-150000 mg/l) attribuibile ad un'ampia gamma di biomolecole (fenoli, acidi organici, polialcoli, zuccheri, lipidi) rende questo reflu un terreno di crescita potenzialmente interessante per la produzione microbica di enzimi. Tuttavia, la composizione chimico-fisica delle acque reflue di frantoio è estremamente variabile in relazione a diversi parametri (coltivar, processo estrattivo, collocazione stagionale della raccolta). Di conseguenza, è importante valutare l'attitudine di un ceppo microbico a crescere e a produrre l'enzima di interesse su acque con caratteristiche molto variabili. Un altro elemento importante è la capacità del ceppo in questione di determinare abbattimenti significativi del carico organico. In questo studio, è stato condotto uno screening di vari ceppi microbici finalizzato alla produzione di lipasi. In particolare sono stati valutati diversi ceppi di *Geotrichum candidum* (NRRL 552, 553), *Rhizopus arrhizus* (NRRL 2286, 6431), *Aspergillus oryzae* (NRRL 1988, 495), *Aspergillus niger* (NRRL 334), *Candida cylindracea* (NRRL 17506) e *Penicillium citrinum* (1841, 3754, 118). Tra i ceppi sottoposti a screening, le produzioni più elevate sono state ottenute dopo 168 ore con *Geotrichum candidum* NRRL 553 (521 U/l) e *Candida cylindracea* (460 U/l). Tuttavia, sono risultate interessanti anche le produzioni ottenute dopo 72 ore di fermentazione con i tre ceppi di *Penicillium citrinum* e pari a 365 U/l (NRRL 1841), 320 U/l (NRRL 3754) e 375 UL (NRRL 118). Il precoce raggiungimento del massimo di attività unitamente ad un'apprezzabile rimozione del carico organico del reflu ci ha indotti a concentrare l'attenzione su questi tre ceppi andando a verificarne le prestazioni su 3 acque reflue di frantoio caratterizzate da rapporti COD/zuccheri totali oscillanti tra 2 e 3.3. Sorprendentemente non sono state riscontrate differenze altamente significative tra i massimi livelli di produzione sia facendo comparazioni incrociate tra i tre ceppi su uno stesso reflu sia comparando lo stesso ceppo sui tre reflui diversi. I livelli di produzione, infatti, erano comparabili alla prova precedentemente descritta e oscillanti tra 350 e 400 U/l. *P. citrinum* NRRL 1841, che rispetto agli altri ceppi aveva migliore capacità di utilizzare il carico organico, è stato scelto per una ulteriore prova condotta al fine di stabilire quale fonte di azoto e quale induttore fosse in grado di promuovere i migliori livelli di produzione enzimatica. Tra le fonti di azoto e gli induttori, il solfato ammonico e l'olio di oliva sono risultati particolarmente idonei a sostenere la produzione. La separazione mediante cromatografia a scambio anionico portava all'isolamento di due frazioni eluite a 0.144 e 0.28 M di NaCl. L'analisi elettroforetica su gel di poliacrilammide in condizioni non denaturanti seguita da colorazione di attività lipasica mostrava la presenza di 5 isoenzimi nella prima frazione, mentre la seconda risultava costituita da un unico isoenzima.

CHEMICAL SPECIATION OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS IN SEAWATER

Claudia Foti ^{a)}, Antonio Gianguzza ^{b)}, Demetrio Milea ^{a)}, Frank J. Millero ^{c)}, Daniela Piazzese ^{c)} and Silvio Sammartano ^{a)}

^{a)} *Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina, Salitè Sperone 31, 98166, Messina, Italy* ^{b)} *Dipartimento di Chimica Inorganica, Università di Palermo – Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy* ^{c)} *Department of Marine Chemistry, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, Miami, FL, USA*

Abstract. Organometallic cations [such as organotin(IV) and organomercury(II)] react to different extent with organic and inorganic ligands in aqueous solution to form various chemical species having different trend of toxicity towards living organisms. According to their acid behaviour, organotin(IV) and organomercury(II) undergo hydrolysis processes which are often the main process in aqueous solution. Only after the hydrolytic equilibria have been examined it is possible to study the interaction of the organometallic cations with other ligands in order to define their chemical speciation in natural waters. In order to contribute to the knowledge of chemical speciation of organometallic compounds, a systematic study has been performed in our laboratories on the aqueous chemistry of $R_nSn^{(4-n)+}$ and $R_nHg^{(2-n)+}$ cations having a very high solubility both in distilled and in sea water. Potentiometric investigations have been carried out in an ionic medium simulating the major composition of seawater [Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} (SSWE Synthetic Sea Water for Equilibrium studies)]. Here we report comprehensive results on the hydrolysis of CH_3Hg^+ and $R_nSn^{(4-n)+}$, ($R = CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7 and $n = 1, 2, 3$) in SSWE at different salinity values ($5 \leq S \leq 45$) and at $T = 25^\circ C$. Data obtained on the hydrolysis and complex formation of soluble organotin cations can be useful to make predictions, by considering also the different hydrophobicity of the various systems under investigation, about the aqueous chemistry of similar homologous systems, such as $(C_4H_9)_nSn^{(4-n)+}$, whose data are not accessible owing to their very low solubility.

Riassunto: I cationi di derivati organometallici [es. organostagno(IV) e organomercurio(II)] reagiscono con differente forza con i leganti organici ed inorganici nelle soluzioni acquose, per formare specie chimiche che presentano differenti trend di tossicità nei confronti degli organismi viventi. Gli organostagno (IV) e gli organomercurio (II) subiscono principalmente processi di idrolisi in soluzione acquosa, a causa del loro comportamento acido. Per definire la loro speciazione chimica nelle acque naturali, è possibile studiare le interazioni dei composti organometallici con altri leganti, solo dopo avere indagato gli equilibri di idrolisi.

Nei nostri laboratori è stato condotto uno studio sistematico sul comportamento in soluzione acquosa di cationi $R_nSn^{(4-n)+}$ e $R_nHg^{(2-n)+}$, dotati di una elevata solubilità sia in acqua distillata che in acqua di mare. Al fine di contribuire a tracciare il quadro della speciazione di questi composti in acqua di mare sono state condotte indagini potenziometriche in un mezzo ionico contenente i costituenti maggiori dell'acqua di mare [Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} (SSWE Synthetic Sea Water for Equilibrium studies)]. Si riportano i risultati dello studio sugli equilibri di idrolisi dei cationi CH_3Hg^+ ed $R_nSn^{(4-n)+}$, ($R = CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7 and $n = 1, 2, 3$) in SSWE, a differenti salinità ($5 \leq S \leq 45$) e a $T = 25^\circ C$. I dati ottenuti dalle indagini sugli equilibri di idrolisi e di formazione di complessi di cationi di organostagno solubili sono utili, considerando anche la differente idrofobicità dei vari sistemi indagati, per fare previsioni sul comportamento in soluzione acquosa di sistemi omologhi simili, come $(C_4H_9)_nSn^{(4-n)+}$, i cui dati termodinamici sono sperimentalmente inaccessibili a causa della loro bassa solubilità.

Analytical methodologies for the extraction and characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of marine coastal Messina Lakes

Concetta De Stefano^a, Antonio Gianguzza^b, Maria R. Mannino^b, Santino Orecchio^b and Daniela Piazzese^b

^a*Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina (ITALY)*

^b*Dipartimento di Chimica Inorganica e Analitica, Università di Palermo (ITALY)*

Abstract – PAHs can be originated in the environment by different ways: i) incomplete combustion of recent and fossil organic matter, ii) short-term diagenetic degradation of biogenic precursors, iii) direct PAHs biosynthesis by organism such as bacteria, fungus and algae, iv) condensation of more simple aromatic systems under appropriate light and temperature conditions. Each of the above sources gives rise to characteristic PAHs pattern in the environmental matrix. Owing to such a large variety of potential sources much remains to be done, especially for the environments characterized by anthropogenic inputs of organic matter. In this picture, here we report analytical results on the concentration levels and distribution patterns of PAHs in surface sediments collected in two marine coastal Messina's lakes (called Ganzirri and Faro) which undergo a very strong anthropogenic input. The sixteen PAHs recommended as priority pollutants by the Environmental Protection Agency (EPA) and six additional alkylated compounds were analysed. Investigations have been performed by following extraction and clean-up methodologies and by using a gas chromatographic technique coupled with mass spectrometry (GC-MS) in selected ion monitoring (SIM) mode. Results obtained have been interpreted by comparing the concentration ratios between different homologous of the PAHs investigated and by relating them to potential sources according to specific literature index, in order to hypothesize the process generating one or more of these compounds.

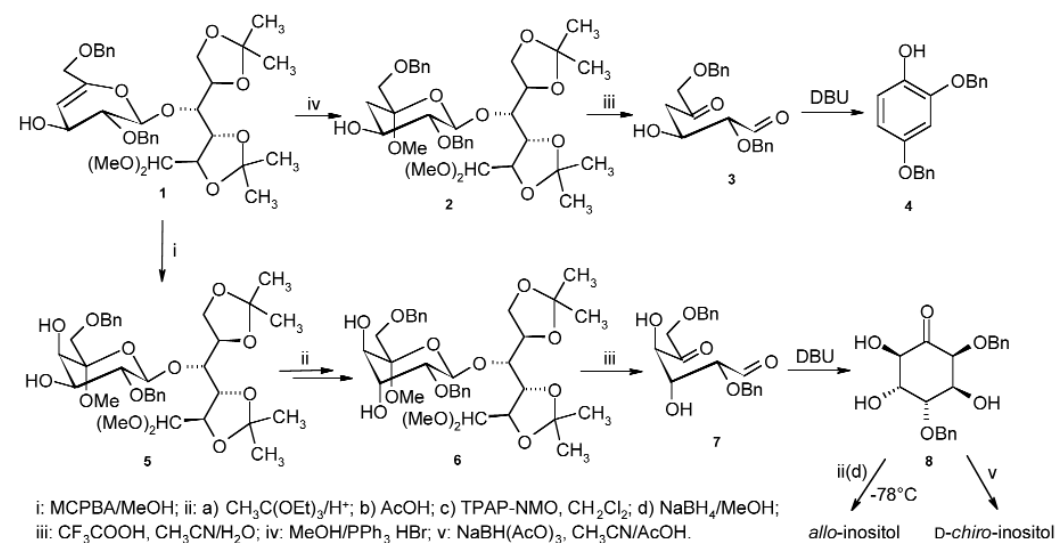
Riassunto – Molti ricercatori hanno studiato le possibili fonti di inquinamento da IPA nei sedimenti. A causa dei numerosi processi attraverso i quali gli IPA possono originarsi, molto lavoro resta da fare specialmente per i sedimenti derivanti da corpi idrici caratterizzati da apporto antropico di sostanze organiche come nel caso da noi preso in considerazione (Lago di Ganzirri e Lago Faro (Messina - Italia). In questi laghi costieri è praticato l'allevamento di mitili. Nei suddetti sedimenti sono stati determinate le concentrazioni degli IPA, allo scopo di valutare eventuali correlazioni con altri parametri e per tentare di risalire alle loro fonti. Infatti gli IPA nell'ambiente possono formarsi, oltre che per cause antropiche anche naturalmente attraverso l'attività di microrganismi, funghi, alghe. Quest'ultima origine è poco conosciuta. Ad ogni sorgente corrisponde una diversa distribuzione delle concentrazioni dei diversi composti. Oltre ai sedici composti raccomandati dall'EPA sono stati presi in considerazione anche sei dei loro derivati metilici per avere un maggiore numero di dati da utilizzare per stabilire le origini. Le analisi sono state effettuate mediante gas cromatografia utilizzando come rivelatore la spettrometria di massa monitorando uno ione stabilito (metodo SIM).

SYNTHESIS OF HEXOS-5-ULOSES FROM LACTOSE: NEW ACQUISITIONS[#]Antonino Corsaro,^a Salvatore Fisichella,^a Venerando Pistrà^{a*}Giorgio Catelani,^b Felicia D'Andrea,^b Manuela Mariani^b^aUniversità di Catania, Dip. Scienze Chimiche, viale A. Doria 6, 95125 Catania^bUniversità di Pisa, Dip. Chimica Bioorganica e Biofarm., via Bonanno 33, 56126 Pisa

Within the research program directed to the chemical valorization of lactose, recently, we have achieved an efficient method for its transformation into *L-arabino*-hexos-5-ulose,¹ useful intermediate for the synthesis of inososes and inositols.² New synthetic elaborations of the key-intermediate vinyl-ether **1**, obtained with good yield from lactose,¹ led to the synthesis of 2,6-di-*O*-benzyl-*L-lyxo*- (**7**) and 2,6-di-*O*-benzyl-4-deoxy-*L-threo*-hexos-5-ulose (**3**).

The epoxidation/methanolysis of derivative **1**, followed by regioselective acetylation of 4'-OH of **5** and by epimerization at C-3' through an oxidation and selective reduction sequence, produces the bis-glycoside **6**. The addition of methyl alcohol to **1**, promoted by mild acid catalyst (PPh₃•HBr), gives the 4'-deoxy bis-glycoside **2**. The acid hydrolysis of derivatives **2** and **6** affords with high yields 1,5-dicarbonyl monosaccharides **3** and **7**, respectively, as complex mixtures of tautomeric forms.

In the case of dicarbonyl derivative **7**, the aldol condensation promoted by DBU afforded the inosose **8** with good yield (70%) and with complete diastereoselectivity. This was stereoselectively reduced with an appropriate choice of hydrides, affording *allo*- and *D-chiro*-inositols. On the contrary, in the case of derivative **3**, it has not been possible to isolate the foreseen deoxy-inosose, which, in the alkaline reaction medium, aromatizes rapidly, affording the 2,4-dibenzoyloxy phenol **4** with a 55% yield.



References

[#] *Riciclo dei carboidrati derivanti dal siero del latte* Progetto 5, Attività 4, WP1.

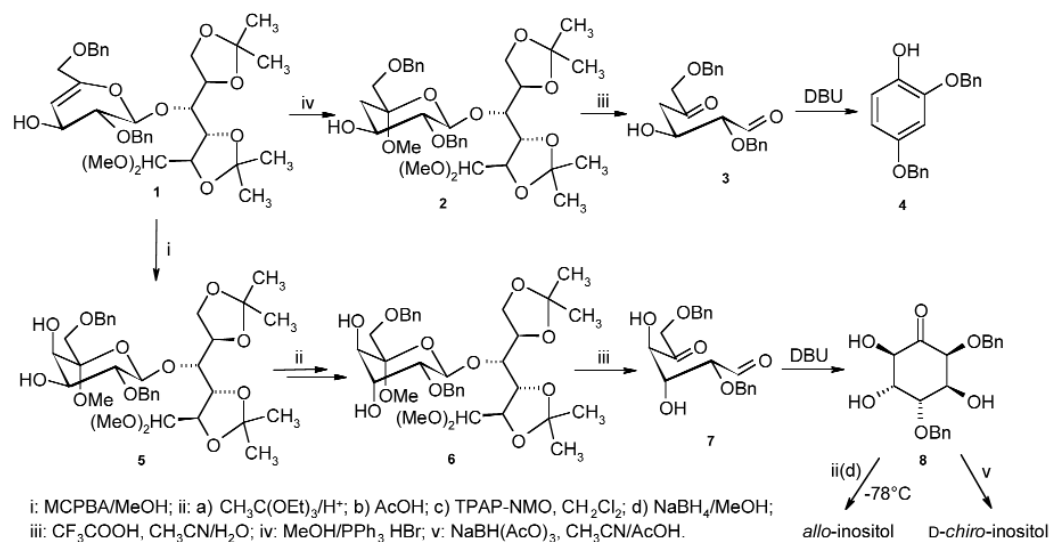
1. A. Corsaro, G. Catelani, F. D'Andrea, S. Fisichella, M. Mariani, V. Pistrà, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* OnlineFirst [DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/espr2001.12.104.2>].
2. V. Pistrà, P. L. Barili, G. Catelani, A. Corsaro, F. D'Andrea, S. Fisichella, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3251.

NUOVE ACQUISIZIONI NELLA SINTESI DI ESOS-5-ULOSI DAL LATTOSIO[#]Antonino Corsaro,^a Salvatore Fisichella,^a Venerando Pistarà^{a*}Giorgio Catelani,^b Felicia D'Andrea,^b Manuela Mariani^b^aUniversità di Catania, Dip. Scienze Chimiche, viale A. Doria 6, 95125 Catania^bUniversità di Pisa, Dip. Chimica Bioorganica e Biofarm., via Bonanno 33, 56126 Pisa

Nell'ambito del programma di ricerca rivolto alla valorizzazione chimica del lattosio, abbiamo recentemente messo a punto un efficiente metodo per la sua trasformazione nell'*L-arabino-esos-5-ulosio*,¹ precursore sintetico di inosoni ed inositoli.² Nuove elaborazioni sintetiche dell'intermedio-chiave viniletereo **1**, ottenuto in buone rese dal lattosio,¹ hanno portato alla sintesi del 2,6-di-*O*-benzil-*L-lixo*- (**7**) e 2,6-di-*O*-benzil-4-desossi-*L-treo*-esos-5-ulosio (**3**).

L'eossidazione/metanolisi di **1**, seguita da acetilazione regioselettiva del gruppo OH-4' di **5** e da epimerizzazione al C-3' mediante ossidazione e riduzione selettiva, ha portato al bis-glicoside **6**. L'addizione di metanolo ad **1**, promossa da un catalizzatore acido blando (PPh₃·HBr) ha fornito il 4'-desossi bis-glicoside **2**. Dall'idrolisi acida dei derivati **2** e **6** sono stati ottenuti in alta resa i monosaccaridi 1,5-dicarbonilici **3** e **7**, rispettivamente, come complesse miscele di forme tautomeriche.

Nel caso del composto dicarbonilico **7** la condensazione aldolica promossa da DBU ha portato con buona resa (70%) e completa diastereoselettività all'inosone **8**, che, ridotto stereoselettivamente con opportuni idruri, ha prodotto i corrispondenti inositoli *allo*- e *D-chiro*. Nel caso di **3** non è stato invece possibile isolare l'atteso desossi-inosone, il quale, nell'ambiente basico di reazione, aromatizza velocemente portando, in resa del 55 %, al 2,4-dibenzilossifenolo **4**.



Bibliografia

[#] Riciclo dei carboidrati derivanti dal siero del latte Progetto 5, Attività 4, WP1.

1. A. Corsaro, G. Catelani, F. D'Andrea, S. Fisichella, M. Mariani, V. Pistarà, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* OnlineFirst [DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/espr2001.12.104.2>].
2. V. Pistarà, P. L. Barili, G. Catelani, A. Corsaro, F. D'Andrea, S. Fisichella, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3251.

MONITORING AND *IN VIVO* ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF SURFACE WATER QUALITY IN UMBRIA AND TUSCANY, ITALY

Poletti, S. M. Murgia, R. Selvaggi, G. Proietti, L. Poletti,

Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia-Italy

Mixed-function mono-oxygenases (MFO) are known to be useful to evaluate the contamination of ecosystem by lipophilic xenobiotic pollutants such as PCBs, PAHs, chloropesticides and dioxin. These biomarkers provide a sufficiently rapid response for detecting and evaluating exposure to toxic compounds and can provide useful information about the toxicological interactions exerted by the pollutants at the different trophic levels. The standardised monitoring of the biomarker value can thus be regarded as a good reference methodology for the determination of long-term toxicity in natural waters, relating the biological response to the presence of one or more classes of chemical contaminants.

The aim of this study was to evaluate the hepatic microsomal activity of Etoxirosorufina O-deethylase (EROD) in rabbit that were given water to drink, collected from two large regional water system, Lake Trasimeno and the Tiber River.

The Tiber River is the main regional river stream and forms two artificial reservoir, the Montedoglio basin at north and the artificial Lake of Corbara at south.

The Lake Trasimeno is a natural laminar lake characterised by the absence of tributary streams. The main lake level, below the natural threshold since many years, is exclusively affected by meteoric precipitation.

The EROD values were correlated with the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorinated pesticides (OCPs) contamination of the surface water.

The data obtained indicate that the water quality of Lake Trasimeno is worse than that in the two reservoir of the Tiber River. This would be expected since the basins have a greater water turnover. The comparison of the EROD values and those of the organic micropollutant concentrations found in the water matrices showed that MFO hepatic activity in the rabbits is a sensitive, measurable biological parameter for quantitatively evaluating the presence of xenobiotic compounds in the environment. It can therefore be used as a holistic and accurate method for evaluating *in vivo* surface water quality in ecotoxicological screening models over vast areas.

MONITORAGGIO E VALUTAZIONE ECOTOSSICOLOGICA *IN VIVO* DELLA QUALITÀ DELLE ACQUE DI CORPI IDRICI SUPERFICIALI SITUATI NELLE REGIONE UMBRIA E TOSCANA, ITALIA

Poletti, S. M. Murgia, R. Selvaggi, G. Proietti, L. Poletti,

Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia-Italia

Le Mono Ossigenasi a Funzione Mista (MFO) sono biomarkers specifici utili per la valutazione della contaminazione di matrici naturali da inquinanti xenobiotici liposolubili, quali PCBs, PAHs, Cloropesticidi e Diossine. Tali biomarkers costituiscono, quindi, un indicatore del livello di rischio tossicologico a cui una popolazione naturale può essere sottoposta e possono dare informazioni utili sulle interazioni tossicologiche della miscela di composti assunta dalla specie bioindicatrice.

Nell'ambito di un ampio programma d'indagine e di modellazione ecotossicologica, inteso a caratterizzare lo stato di qualità ambientale della regione dell'Umbria, è stato effettuato uno studio della valutazione comparativa dell'attività microsomale epatica della Etossiresorufina O-deetilasi (EROD) in una specie selezionata di conigli abbeverati per un periodo di 45 giorni con acque provenienti da riserve idriche situate territorio umbro e nel confinante territorio toscano. L'attività enzimatica detossificante (EROD) presentata dai conigli è stata valutata rispetto ad un gruppo di animali di controllo ed utilizzata come indicatore di contaminazione chimica delle matrici naturali ad opera di alcune classi di microinquinanti, quali organoclorurati e idrocarburi policiclici aromatici. Le acque impiegate nel test appartengono ad ecosistemi con differenti caratteristiche naturali. La scelta dei siti ha avuto come obiettivo la valutazione ecotossicologica di due grandi sistemi idrici regionali: il Lago Trasimeno e il Fiume Tevere che attraversa da nord a sud l'intero territorio umbro. Il Lago Trasimeno è caratterizzato da un invaso naturale con ricambio idrico nullo, essendo il livello idraulico da alcuni anni al di sotto della soglia di sfioro naturale e rifornito esclusivamente dalle piogge che ricadono sul bacino imbrifero. Il Fiume Tevere è demarcato all'ingresso in Umbria dall'invaso della diga di Montedoglio e, all'uscita, verso la regione Lazio, dal Lago di Corbara creatosi con l'omonimo sbarramento.

I valori di EROD ottenuti indicano che la qualità delle acque del Lago Trasimeno, per le quali si registrano le concentrazioni più elevate di microinquinanti, è da ritenersi inferiore a quella riscontrabile per il Fiume Tevere nei due laghi di sbarramento, come d'altro canto si verifica generalmente per bacini con un più elevato ricambio idrico.

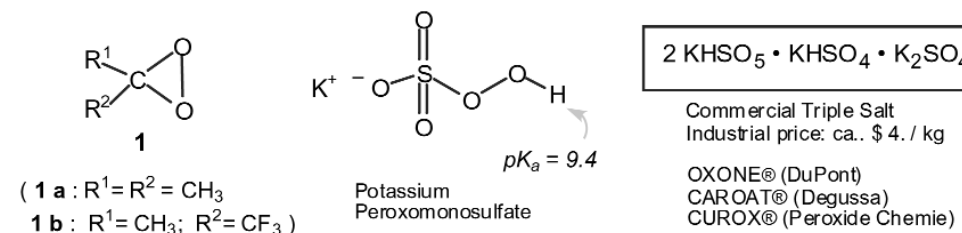
Il confronto tra i valori dell'EROD e quelli delle concentrazioni dei microinquinanti organici riscontrati nelle matrici idriche, ha, quindi dimostrato che l'induzione dell'attività epatica MFO nei conigli rappresenta un parametro biologico sensibile per la valutazione quantitativa della presenza nell'ambiente di composti xenobiotici e pertanto utilizzabile come metodo olistico e sufficientemente accurato per la valutazione *in vivo* della qualità delle acque superficiali da utilizzare in modelli di screening ecotossicologico su vaste aree.

DIOXIRANES OXIDATIONS IN GREEN CHEMISTRY

M. Rosaria Rella^{*} and Ruggero Curci^{*}

Department of Chemistry, University of Bari, v. Amendola 173, I-70126 Bari, Italy

During the last decades we have been reporting on kinetic, ¹⁸O-labeling, reactivity and stereochemical data which stringently indicate that dioxiranes **1** are generated in the reaction of potassium peroxomonosulfate **2** (caroate, an inexpensive inorganic peroxy acid) with simple ketones.^{1,2}



The feat of isolating dimethyldioxirane **1a** (in **1**: R¹= R²= CH₃) and methyl-(trifluoromethyl)dioxirane **1b** (in **1**: R¹ = CH₃, R² = CF₃) precipitated on intensive studies, demonstrating the great potential of this new class of powerful oxidants for synthetic purposes. The efficient oxyfunctionalization of simple, "unactivated" C-H bonds of alkanes under extremely mild conditions undoubtedly counts to date among the highlights of dioxirane chemistry. In fact, we employed isolated dioxiranes to achieve the fast, selective oxyfunctionalization of a variety of acyclic, cyclic, and polycyclic saturated hydrocarbons, in high yields and under very mild conditions (-20 to 20 °C).^{2,3} The reaction is also highly stereoselective, since - whenever applicable - high configurational retention applies. Such transformations are indeed rare for oxidations without the help of enzymes and/or metal catalysts.

The combination of kinetic stability, high reactivity, and remarkable selectivity presented by these oxidants has spurred their application to the oxyfunctionalization of a variety of natural, as well non-natural targets.

In dioxirane oxidations, a favorable conjunction of steric and dipolar interaction effects, coupled with stringent stereoelectronic requirements in the transition state, may result in outstanding regio- and/or stereoselectivities. Examples came from our studies on dioxirane oxidations in the cholestane steroid series, featuring biomimetic, highly selective oxyfunctionalizations.² On the line of selective oxidation of natural targets, in a recent work it was described an efficient approach to the synthesis of *N*-hydroxyamino acids in high enantiomeric excess.⁴

^{*} Fellow of the Interuniversity Consortium Chemistry for the Environment (INCA, Rome, Italy)

^{*} Corresponding author: fax: +39-080-5442924; e-mail: csmirc17@area.ba.cnr.it

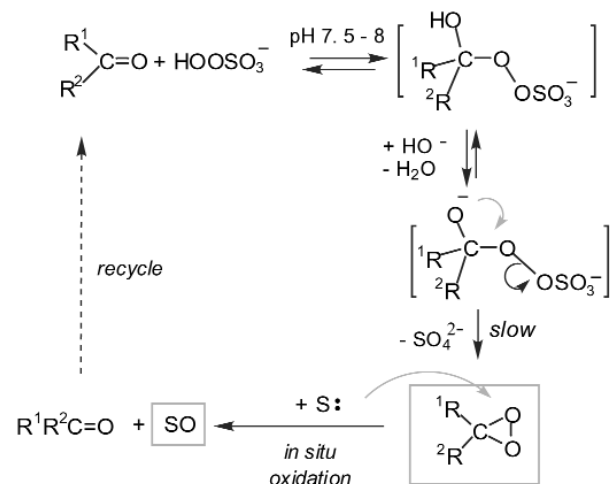


Figure1. Dioxirane formation and reactivity *in situ*

Several synthetic applications have demonstrated that the dioxiranes are nearly ideal electrophilic O-atom transfer agents because they are powerful oxidants, yet highly selective under mild conditions, and easily prepared from cheap starting materials (i.e., simple ketones and caroate). Under strict pH control near neutrality, with acyclic dialkyl or aryl alkyl ketones (as well as with large and medium-ring cyclic ketones), *the loss of ketone is negligible*. Thus, with *in situ* generated dioxiranes, the process amounts to ketone-catalysis of oxygen transfer from the inorganic peroxide to organic substrates (S, in the Figure 1).

It appears that the system is eminently suited for green chemistry selective oxidations (e.g., epoxidations) involving the synthesis of fine chemicals. In fact, most simple ketones (e.g., acetone) are rather environment friendly, can be employed in aqueous media, and are not appreciably consumed since they merely act as catalysts. Phase-transfer systems (PTC) can be set up for substrates that are not appreciably soluble in aqueous media (although using acetone co-solvent could remedy the solubility problem).^{1,2} Actually, suitable simple ketones that present only limited solubility in water (e.g., methylethylketone, MEK) could be used as the organic phase in PTC caroate/ketone oxidations. Therefore, limited to large-scale operations, the formation of bulk amounts of sulfate salts (the reduction product of caroate) seems to be the only minor drawback.

References

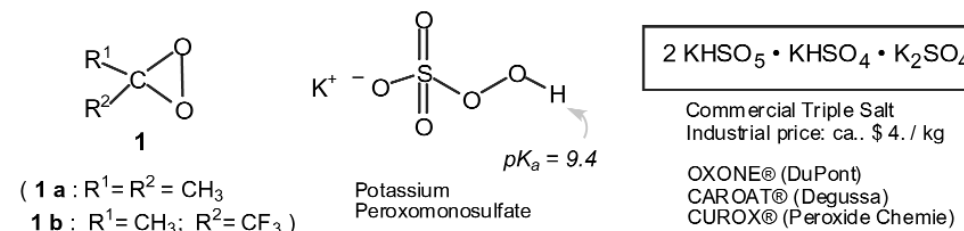
- (a) Curci, R.; Fiorentino, M.; Troisi, L.; Edwards, J. O.; Pater, R. H. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4758. (b) Cicala, G.; Curci, R.; Fiorentino, M.; Laricchiuta, O. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2670. (c) Curci, R.; Fiorentino, M.; Serio, M. R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 155
- For reviews, see: (a) Curci, R.; Dinoi, A.; Rubino, M. F. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 811. See references therein. (b) Adam, W.; Hadjirapoglou, L. P.; Curci, R.; Mello, R. in *Organic Peroxides*; Ando, W., Ed.; Wiley: New York, **1992**; Chapter 4, pp 195-219. (c) Curci, R. in *Advances in Oxygenated Processes*; Baumstark, A. L., Ed.; JAI: Greenwich, CT, **1990**; Vol 2, Chapter I, 1-59. (d) Adam, W.; Curci, R.; Edwards, J. O. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205. (e) Murray, R. W. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187.
- (a) Mello, R.; Fiorentino, M.; Fusco, C.; Curci, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6749. (b) Adam, W.; Curci, R.; González Nuñez, M. E.; Mello, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7654. (c) Curci, R.; D'Accolti, L.; Fusco, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7087-7090. See also references therein.
- Detomaso, A.; Curci, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 755.

OSSIDAZIONI CON DIOSSIRANI IN CHIMICA AMBIENTALE

M. Rosaria Rella* e Ruggero Curci*

Dipartimento di Chimica, Università di Bari, v. Amendola 173, I-70126 Bari, Italia

Nell'ultima decade sono state riportate evidenze cinetiche, di marcatura isotopica con ¹⁸O, di reattività e stereochimiche che hanno indicato in maniera stringente come i diossirani **1** vengano ad essere generati nella reazione del perossomonosolfato di potassio **2** (caroato, un peracido inorganico a basso costo) con chetoni semplici.^{1,2}



Il poter disporre del dimetildiossirano **1a** (in **1**: R¹ = R² = CH₃) e del metil(trifluorometil)diossirano **1b** (in **1**: R¹ = CH₃, R² = CF₃) in forma isolata ha poi portato ad un impetuoso proliferare di studi ed applicazioni che hanno dimostrato le notevoli potenzialità in sintesi di questa nuova classe di ossidanti estremamente reattivi. L'ossifunzionalizzazione di semplici legami C-H non attivati di alcani in condizioni estremamente blande si annovera tra le applicazioni di maggior interesse della chimica dei diossirani. Infatti diossirani in forma isolata sono stati impiegati per realizzare la veloce, selettiva ossifunzionalizzazione di una varietà di idrocarburi saturi aciclici, ciclici e policiclici, in elevate rese e in condizioni molto blande (da -20 a 20 °C).^{2,3} Inoltre tale reazione è altamente stereoselettiva giacché - quando applicabile - si manifesta un'elevata ritenzione configurazionale. Simili trasformazioni sono invero insolite per ossidazioni che avvengano senza l'intervento di enzimi e/o catalizzatori metallici.

La combinazione di stabilità cinetica, elevata reattività e rimarchevole selettività presentata da questi ossidanti ha stimolato la loro applicazione alla ossifunzionalizzazione di una varietà di "target" naturali e non naturali.

Nelle ossidazioni con diossirano, una combinazione favorevole di effetti sterici e di interazione dipolare, in congiunzione con stringenti requisiti stereoelettronici nello stato di transizione, portano come risultato una notevole regio- e/o stereoselettività. Esempi pertinenti sono stati forniti dai nostri studi sulle ossidazioni con diossirano nelle serie di composti steroidici nella serie del colestano, che hanno permesso di realizzare ossifunzionalizzazioni biomimetiche e altamente selettive.² Più di recente, nell'ambito delle ossidazioni selettive di targets naturali, abbiamo descritto un approccio efficiente alla sintesi di *N*-idrossilamminoacidi in alto eccesso enantiomerico.⁴

Diverse applicazioni sintetiche hanno dimostrato come i diossirani siano agenti di trasferimento ossigeno elettrofili quasi ideali perché sono potenti ossidanti, tuttavia altamente selettivi in condizioni blande di reazione, e facilmente preparati da materiali di partenza economici (i.e., chetoni semplici e caroato).

* Contrattista del Consorzio Interuniversitario Chimica per l'Ambiente (INCA, Roma, Italia)

* Autore principale: fax: +39-080-5442924; e-mail: csmirc17@area.ba.cnr.it

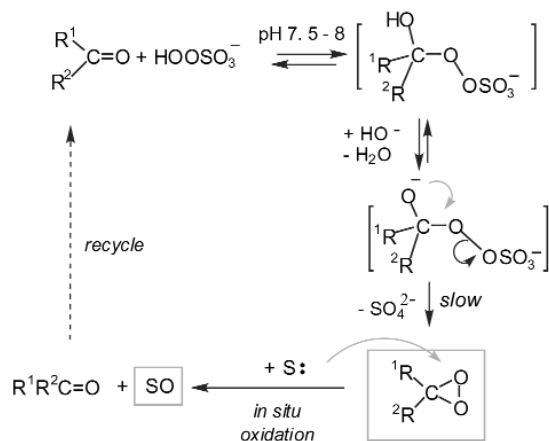


Figura 1. Formazione del diossirano e reattività in situ

Con controllo del pH prossimo alla neutralità, nel caso di chetoni aciclici o aril alchil chetoni (così come con chetoni a grande o medio anello), la perdita di chetone è trascurabile. Quindi, con diossirani generati *in situ*, il processo risulta essere un trasferimento di ossigeno da un perossido inorganico a un substrato organico (S, in Figura 1) catalizzato da chetone.

Il sistema appare adatto a ossidazioni selettive tipiche della chimica “verde” (e.g., epossidazioni) dirette alla sintesi di intermedi di interesse nell’ambito della chimica fine. Infatti, la maggior parte di chetoni semplici (e.g., acetone) sono sostanzialmente tollerabili dall’ambiente, e possono essere impiegati in mezzo acquoso; tra l’altro non sono apprezzabilmente consumati giacché agiscono solamente da catalizzatori. Per substrati che non sono apprezzabilmente solubili in mezzo acquoso, possono essere messi a punto sistemi a trasferimento di fase (PTC) (sebbene l’uso di acetone in eccesso come cosolvente potrebbe essere un ovvio rimedio al problema della solubilità in mezzo acquoso).^{1,2} In effetti, opportuni chetoni semplici che presentano solo una limitata solubilità in acqua (e.g., metil etilchetone, MEK) potrebbero essere utilizzati come fase organica nelle ossidazioni con il sistema caroato/chetone in condizioni PTC. Perciò, il solo superabile inconveniente (limitatamente a processi su larga scala) sembra consistere nella formazione di notevoli quantità di sali solfato (prodotto di riduzione del caroato)

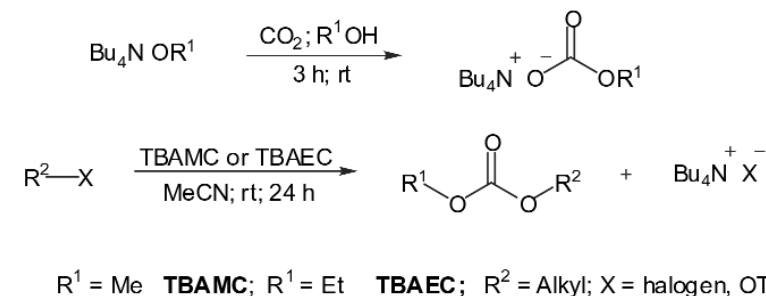
Riferimenti

- (a) Curci, R.; Fiorentino, M.; Troisi, L.; Edwards, J. O.; Pater, R. H. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4758. (b) Cicala, G.; Curci, R.; Fiorentino, M.; Laricchiuta, O. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2670. (c) Curci, R.; Fiorentino, M.; Serio, M. R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 155
- For reviews, see: (a) Curci, R.; Dinoi, A.; Rubino, M. F. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 811. See references therein. (b) Adam, W.; Hadjirapoglou, L. P.; Curci, R.; Mello, R. in *Organic Peroxides*; Ando, W., Ed.; Wiley: New York, **1992**; Chapter 4, pp 195-219. (c) Curci, R. in *Advances in Oxygenated Processes*; Baumstark, A. L., Ed.; JAI: Greenwich, CT, **1990**; Vol 2, Chapter I, 1-59. (d) Adam, W.; Curci, R.; Edwards, J. O. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205. (e) Murray, R. W. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187.
- (a) Mello, R.; Fiorentino, M.; Fusco, C.; Curci, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6749. (b) Adam, W.; Curci, R.; González Nuñez, M. E.; Mello, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7654. (c) Curci, R.; D’Accolti, L.; Fusco, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7087-7090. See also references therein.
- Detomaso, A.; Curci, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 755.

A SAFE AND MILD SYNTHESIS OF ORGANIC CARBONATES

Monica Orsini, Laura Palombi, Leucio Rossi, Mirella Verdecchia
Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali. Università degli Studi.
Montelupo di Roio; I-67040 L'Aquila, ITALY.

I dialchil carbonati sono dei composti di notevole interesse date le loro numerose e varie applicazioni industriali e nel campo della sintesi. I metodi di sintesi più importanti richiedono l’uso diretto o indiretto del fosgene un reattivo altamente tossico e corrosivo. Altri metodi impiegano CO, condizioni di reazione drastiche e/o catalizzatori metallici il cui impatto ambientale non può essere trascurato. Recentemente è stata proposta, da numerosi autori, la sostituzione di fosgene e CO con la più innocua anidride carbonica. In particolare in nostro gruppo di ricerca ha studiato due reagenti derivati dalla CO₂ (carbonato e idrogeno carbonato di tetraetilammonio TEAC e TEAHC) in grado di carbossilare alcoli ed ammine per dare, rispettivamente carbonati e carbammati lineari e ciclici.^[1] In questo lavoro vengono presentati due nuovi reagenti: tetrabutylammonio carbonato di metile ed etile (rispettivamente TBAMC e TBAEC) ottenuti semplicemente per reazione della CO₂ con i corrispondenti alcossidi di tetrabutylammonio. Tali composti trattati con alogenuri e tosilati alchilici forniscono i corrispondenti carbonati, in alte rese, secondo lo schema riportato. Questo metodo evita l’uso dei classici reagenti tossici e nocivi a permette di operare in condizioni di reazione molto blande.



Dialkyl carbonates are useful substrates for a variety of industrial and synthetic applications. The most important route to organic carbonates involve the direct or indirect use of phosgene, a very toxic and corrosive reagent. Other available methods use CO, drastic reaction conditions and/or metal catalysts, whose potential environmental impact should not be underestimated. Recently, the replacement of phosgene and CO with carbon dioxide has been proposed by several authors. Our research group found in tetraethylammonium carbonate (TEAC) and tetraethylammonium hydrogen carbonate (TEAHC) two valuable carboxylating reagents derived from CO₂ able to allows the obtaining of linear and cyclic carbonates and carbamates from, respectively alcohols and amines.^[1] Here we report that methyl and ethyl tetrabutylammonium carbonates (TBAMC and TBAEC respectively) simply obtained by reaction of CO₂ with the corresponding tetrabutylammonium alkoxides, react with alkyl halides and tosylates yielding the corresponding carbonates in high yields according to the scheme reported. This method avoids the use of classical toxic and harmful chemicals and works under very mild reaction conditions.

[1] A. Inesi, V. Mucciante, L. Rossi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1337; M. A. Casadei, A. Inesi, L. Rossi, *Tetrahedron Letters* **1997**, 3565.

OXIDATIVE DESTRUCTION OF CHLOROBENZENE ON Pt/ZSM5 CATALYSTS

Salvatore Scirè, Simona Minicò, Carmelo Crisafulli, Vito Giuffrida

Dip. Scienze Chimiche, Univ. Catania, Viale A.Doria, 6 – 95125 Catania (Italy).

The removal of chlorinated aromatics from waste gases is an important goal due to the high toxicity and persistence in the environment of these compounds. Metal oxides or supported noble metals are the most studied catalysts for the destruction of chlorinated aromatics [1-2]. On oxides, volatile metaloxychlorides formation is the main problem, causing catalyst deactivation. Noble metals are more active and stable, but lead to high amounts of polychlorinated compounds, more toxic than the starting material [2]. Recently zeolites have been successfully used in the oxidation of halogenated hydrocarbons [3]. We now report a study on the use of Pt/ZSM5 catalysts for the combustion of chlorobenzene (PhCl), taken as a model of chlorinated aromatics. Pt (0.5 wt%) catalysts were prepared by impregnation of four H-ZSM5 and one g-Al₂O₃ with H₂PtCl₆ aqueous solutions. Samples were treated at 450°C in H₂ for 1h and then in air for 3h. Pt dispersion of catalysts, measured by H₂ chemisorption, was 15-20%. Activity tests were carried out at atmospheric pressure in a fixed-bed reactor using 10% O₂ and 0.2% PhCl diluted with He as reactant (GHSV=18600 h⁻¹). The reaction products were analyzed with two on-line gas chromatographs, one for the CO/CO₂ analysis and the other for that of polychlorinated benzenes (PhCl_x).

On Pt/Al₂O₃ PhCl combustion started at 300°C reaching 50% PhCl conversion at 340°C. PhCl_x formation showed a maximum (2.1% yield) at 500°C, temperature at which PhCl reached 100% conversion. PhCl₂ (*p*-PhCl₂ 45%, *m*-PhCl₂ 45%, *o*-PhCl₂ 10%) and PhCl₃ (mainly 1,2,4-PhCl₃), formed in comparable amounts, were the main PhCl_x. The activity of Pt/ZSM5 samples was higher than that of Pt/Al₂O₃, decreasing on increasing the SiO₂/Al₂O₃ ratio, suggesting that acid sites are involved in the PhCl oxidation [3]. On Pt/ZSM5 samples the formation of PhCl_x was sensibly lower (maximum yield of 0.6% at 300°C) than that observed on the Pt/Al₂O₃ sample. On Pt/ZSM5 catalysts *p*-PhCl₂ was the main isomer (60% of total PhCl₂), very low amounts of PhCl₃ or higher PhCl_x were always detected. No substantial deactivation was observed during 10h of reaction. On supports alone the oxidation of PhCl occurred at much higher temperatures (light-off > 400°C) without PhCl_x formation.

FT-IR spectra of adsorbed PhCl indicated that PhCl enters easily the ZSM5 channels, interacting with OH groups of the zeolite and Pt sites. PhCl_x are formed by chlorination of the adsorbed PhCl, probably involving Pt oxychloride species [2]. It was suggested that the zeolite structure induces a product shape selectivity effect, which hinders the chlorination of PhCl to PhCl_x and affects the PhCl_x distribution, favouring the formation of isomers with lower steric hindrance.

On the basis of the reported results it can be concluded that Pt/ZSM5 is a promising system for the catalytic combustion of chlorobenzene, exhibiting good activity, low deactivation rate and very low formation of polychlorinated benzenes.

References

1. G.H. Hutchings, C.S. Heneghan, I.D. Hudson, S.H. Taylor, *Nature* **384** (1996) 341.
2. R.W. van den Brink, R. Louw, P. Mulder, *Appl. Catal. B* **16** (1998) 219.
3. J.R. Gonzalez-Velasco, R.Lopez-Fonseca, A.Aranzabal, J.I.Gutierrez-Ortiz, P.Steltenpohl, *Appl. Catal. B* **24** (2000) 233.

ABBATTIMENTO OSSIDATIVO DI CLOROBENZENE SU Pt/ZSM5

Salvatore Scirè, Simona Minicò, Carmelo Crisafulli, Vito Giuffrida
Dip. Scienze Chimiche, Univ. Catania, Viale A. Doria, 6 – 95125 Catania (Italy).

La rimozione di composti aromatici clorurati da effluenti gassosi è di grande interesse in campo ambientale. Ossidi metallici e metalli nobili supportati sono tra i sistemi più studiati per l'abbattimento catalitico di queste sostanze [1-2]. I primi comunque si disattivano facilmente a seguito di formazione di ossicloruri metallici mentre i secondi danno origine a composti policlorurati più dannosi di quelli di partenza [1-2]. Di recente metalli su zeoliti sono stati utilizzati nell'ossidazione catalitica di idrocarburi alifatici alogenati [3]. Il presente lavoro ha inteso utilizzare catalizzatori Pt/ZSM5 nella combustione di clorobenzene (PhCl), scelto come molecola modello.

I catalizzatori di Pt (0.5% in peso) sono stati preparati per impregnazione di quattro H-ZSM5 ed una g-Al₂O₃ con soluzioni acquose di H₂PtCl₆. I campioni sono stati trattati a 450°C in H₂ per 1h ed in aria per 3h. La dispersione del Pt (15-20%) è stata misurata con chemisorbimento di H₂. I test di attività sono stati condotti a P_{atm} in un reattore a letto fisso usando una miscela di O₂ (10%) e PhCl (0.2%) in He (GHSV= 18600h⁻¹). I prodotti sono stati analizzati con due gas cromatografi on-line, uno per l'analisi di CO/CO₂ e l'altro per quella dei benzeni policlorurati (PhCl_x).

Su Pt/Al₂O₃ la conversione del PhCl inizia a circa 300°C raggiungendo il 50% a 340°C. La formazione di PhCl_x è rilevante e raggiunge un massimo (resa del 2.1%) a 500°C, temperatura a cui il clorobenzene è tutto convertito. I principali PhCl_x ottenuti sono PhCl₂ (p-PhCl₂ 45%, m-PhCl₂ 45%, o-PhCl₂ 10%) e PhCl₃ (principalmente 1,2,4-PhCl₃). L'attività di Pt/ZSM5 è maggiore di quella osservata su Pt/Al₂O₃ e diminuisce all'aumentare del rapporto SiO₂/Al₂O₃ delle ZSM5, suggerendo quindi che i siti acidi sono coinvolti nell'ossidazione del PhCl [3]. Su tutti i campioni di Pt/ZSM5 la formazione di PhCl_x risulta sensibilmente più bassa (resa massima di 0.6% a 300°C) rispetto a Pt/Al₂O₃. Su Pt/ZSM5 il p-PhCl₂ è l'isomero sempre più abbondante (60% del totale di PhCl₂), mentre PhCl₃ e PhCl_x superiori si formano sempre in quantità molto piccole. Su tutti i campioni testati non si osserva disattivazione durante 10h di reazione. Va sottolineato che sui soli supporti l'ossidazione di PhCl ha luogo a temperature molto più alte (light-off > 400°C) senza formazione di PhCl_x.

Gli spettri FT-IR di PhCl adsorbito hanno mostrato che il clorobenzene entra facilmente nei canali della ZSM5 ed interagisce con i gruppi OH della zeolite ed i siti metallici di Pt. La formazione di PhCl_x avviene per clorurazione del PhCl adsorbito, probabilmente coinvolgendo specie di Pt ossicloruro [2]. Sulla base dei risultati ottenuti è stato suggerito che la zeolite determina un effetto di *shape selectivity*, sfavorendo la clorurazione di PhCl a PhCl_x ed indirizzando la distribuzione di PhCl_x verso la formazione di isomeri con minore ingombro sterico. Pt/ZSM5 sembra quindi un sistema promettente per la combustione catalitica di clorobenzene, in quanto presenta alta attività, bassa disattivazione e limitata formazione di policlorurati.

Bibliografia

1. G.H. Hutchings, C.S. Henegan, I.D. Hudson, S.H. Taylor, *Nature* **384** (1996) 341.
2. R.W. van den Brink, R. Louw, P. Mulder, *Appl. Catal. B* **16** (1998) 219.
3. J.R. Gonzales-Velasco, R. Lopez-Fonseca, A. Aranzabal, J.I. Gutierrez-Ortiz, P. Steltenpohl, *Appl. Catal. B* **24** (2000) 233.

ARSENIC PROJECT IN MAREMMA (TUSCANY)

Nadia Marchettini, Maria Pia Picchi, Enzo Tiezzi
Department of Chemical and Biosystems Sciences, University of Siena Via della Diana, 2/A – 53100 Siena ITALIA

This study is concerned with an interesting and dangerous problem related to Arsenic pollution of a quite large area in the South of Tuscany.

In this beautiful region, called “(north of) Maremma”, a former wetland, close to the sea, in the 1962 was installed a powerful plant for the combustion of pyrite, for H₂SO₄ production. This plant was built to use pyrite mined in the mines located in the hills (Colline metallifere), about 10 miles west from this site.

Some years ago, it was recognized that in the area, around the H₂SO₄ plant, Arsenic concentration was very high (up to 1,200 ppm) and spread out over a large perimeter.

The situation is dangerous, because in the area are present two water flows. A small freatic flow (at about 1-3 m) connecting a large area, and an artesian one (at about -12 m) that “should” be preserved by a clay bank.

Since even very low concentrations of arsenic in drinking water appear to be associated with a higher incidence of cancer, the Environmental Protection Agency (EPA) of USA has been examining a range of 3 to 20 ppb for new arsenic standard.

The remediation project, proposed by our Department, is based on the following points:

- I) identification and cataloguing each and every possible technology for removing arsenic from water and soil;
- II) identifying which technologies are presently available;
- III) identifying the cost of each technology;
- IV) identifying which technologies have been tested in the field.

II PROGETTO ARSENICO IN MAREMMA (TOSCANA)

Nadia Marchettini, Maria Pia Picchi, Enzo Tiezzi

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche e dei Biosistemi, Università di Siena Via della Diana, 2/A – 53100 Siena ITALIA

Lo studio si occupa di un problema interessante e pericoloso, riguardante l'inquinamento da Arsenico, in un'area piuttosto vasta, situata nel Sud della Regione Toscana.

In quest'area, molto bella dal punto di vista naturalistico, situata vicino al mare, denominata "(nord) Maremma", in precedenza zona paludosa, è stato installato, nel 1962, un grosso impianto per la combustione della pirite, mirato alla produzione di H_2SO_4 . L'impianto è stato concepito per l'utilizzo delle piriti, estratte nelle miniere presenti nelle colline Metallifere circostanti, situate a circa 15-20 chilometri da questa zona.

Alcuni anni fa, sono state rilevate alte concentrazioni di Arsenico (fino a 1200 ppm), attorno all'area dell'impianto di produzione di H_2SO_4 e anche in zone più distanti.

La situazione si presenta grave, data la presenza nella zona di corsi d'acqua. Sono inoltre presenti una piccola falda freatica (a circa 1-3 metri), riguardante un'area molto vasta, e un pozzo artesiano (a circa -12 metri), che "dovrebbero" essere preservati da un banco argilloso.

Dal momento che, in base a studi condotti negli ultimi anni, sembra esistere una relazione fra l'aumento dei casi di cancro e l'assunzione di acqua potabile, anche a basse concentrazioni di arsenico, l'agenzia di Protezione Ambientale Americana (EPA) ha ridefinito i valori soglia per l'arsenico in un range che va da 3 a 20 ppb.

Il progetto di risanamento, proposto dal nostro Dipartimento, è basato sui punti seguenti:

- I) identificare e catalogare tutte le possibili tecnologie disponibili, per rimuovere l'arsenico dalle acque e dal suolo;
- II) identificare quale tecnologia siano attualmente disponibili;
- III) identificare i costi di ogni tecnologia;
- IV) identificare quali tecnologie siano già state testate sul campo.

PHOTODEGRADATION OF FENTHION IN HOMOGENEOUS SOLUTION AND PHOTSENSITIZATION IN BIOLOGICAL MODEL SYSTEMS

G. Condorelli, R. Consoli, L.L. Costanzo, G. De Guidi, S. Torrisi and G. Ventimiglia

Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università, Viale A.Doria 6, Catania

e-mail gdeguidi@mbox.unict.it

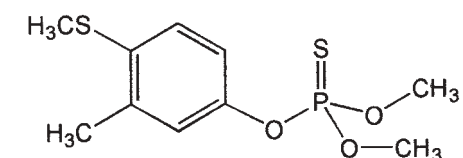
Organophosphorus pesticides are compounds widely used for the control of dangerous insects in modern agriculture and animal production, as well as in public health situations such as animal houses and animal ectoparasites. They act as contact and stomach insecticides via inhibition of the enzyme cholinesterase, which plays a key role in the animal nervous system. This class of compounds shows less persistence in the environment than the older families of pesticides, but

also a higher acute toxicity. Of course several factors, such as oxidation, metabolism in plants and animals, bacteriological degradation, chemical hydrolysis and photolysis, affect the persistence of organophosphorus insecticides in the environment. It is important to remember that the above mentioned processes could

be influenced by environmental conditions like rainfalls, atmospheric water vapor and soil moisture and by the characteristics of biological compartments such as temperature, hydrophobicity, pH and molecular complexity. Photodegradation is one the most important factors involved in the decomposition of pesticides in the environment, in view of the prolonged sunlight exposure of these compounds (1). This can occur both in natural waters or in biological systems.

On the basis of these considerations the importance of the pathways of degradation of these pesticides should be stressed, considering that their degradation products may be more toxic than parent compounds, also taking into account that they can be ingested by humans with agricultural products. Our report is focused on the molecular mechanisms of photodegradation and photosensitization of fenthion, the O,O-dimethyl O-[3-methyl-4-(methyl-thio)phenyl] phosphorothionate. This compound has been chosen among the large class of organophosphorus pesticides, due to its reported high sensitivity to UVA light (2). The study has been carried out under different conditions of solvent polarity, pH, irradiation wavelength and temperature. Fenthion degradation occurs through competitive thermal and photochemical pathways. Oxygen concentration influences the quantum yield of photodegradation as well as the relative distribution of products. Photosensitization studies show that fenthion and its degradation products are able to induce membrane and DNA damage in vitro and that oxygen plays a key role in these processes.

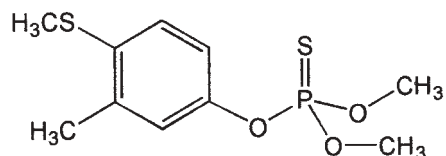
1. Cabras, P.; Angioni, A.; Garau, V. L.; Melis, M.; Pirisi, F. M.; Minelli, E. V.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3681-3683
2. Hirahara, Y.; Sayato, Y. And Nakamuro, K. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **1998**, *44* (6), 451-461



FOTODEGRADAZIONE DEL FENTHION IN SOLUZIONI OMOGENEE E FOTOSENSIBILIZZAZIONE IN SISTEMI BIOLOGICI MODELLO

G. Condorelli, R. Consoli, L.L. Costanzo, G. De Guidi, S. Torrisi e G. Ventimiglia
Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università, Viale A.Doria 6, Catania
e-mail gdeguidi@mbox.unict.it

I pesticidi organofosforici sono largamente usati per il controllo di insetti dannosi nell'agricoltura moderna e nell'allevamento, ma anche in situazioni di salute pubblica, come le dimore degli animali e i loro ectoparassiti. Essi agiscono come insetticidi da contatto e sistemici attraverso l'inibizione dell'enzima colinesterasi, che ha un ruolo chiave nel sistema nervoso animale. Questa classe di composti mostra una minore persistenza nell'ambiente rispetto alle famiglie di pesticidi più vecchie,



ma anche una più alta tossicità acuta. Ovviamente, sono diversi i fattori, come ossidazione, metabolismo delle piante e degli animali, degradazione batterica, idrolisi chimica e fotodegradazione, che influenzano la persistenza degli insetticidi organofosforici nell'ambiente. È importante ricordare che tali processi

possono essere influenzati dalle condizioni ambientali, come piogge, vapore acqueo e umidità del terreno, così come dalle caratteristiche dei compartimenti biologici come temperatura, idrofobicità, pH e complessità molecolare. La fotodegradazione è uno dei più importanti fattori coinvolti nella decomposizione dei pesticidi nell'ambiente, in funzione della prolungata esposizione di questi composti alla luce solare (1). Essa può avvenire sia in acque naturali che in sistemi biologici.

Sulla base di queste considerazioni è necessario stressare l'importanza dei cammini di degradazione di questi pesticidi, considerando che i loro prodotti possono essere più tossici dei composti da cui si generano, considerando anche che essi possono essere ingeriti dall'uomo attraverso il consumo di prodotti agricoli. Il nostro report è focalizzato sui meccanismi molecolari di fotodegradazione e fotosensibilizzazione del fenthion, l' O,O-dimetil O-[3-metil-4-(metil-tio)fenil] fosforotionato. Questo composto è stato scelto all'interno dell'ampia classe dei pesticidi organofosforici a causa della sua nota alta sensibilità alla luce UVA (2). Lo studio è stato condotto in diverse condizioni di polarità del solvente, pH, lunghezza d'onda di irradiazione e temperatura. La degradazione del fenthion avviene attraverso cammini competitivi di tipo termico e fotochimico. La concentrazione dell'ossigeno influenza la resa quantica di fotodegradazione così come la distribuzione relativa dei prodotti. Studi di fotosensibilizzazione mostrano che il fenthion e i suoi prodotti di degradazione sono capaci di indurre in vitro danni alle membrane e al DNA e che l'ossigeno riveste un ruolo chiave in questi processi.

1. Cabras, P.; Angioni, A.; Garau, V. L.; Melis, M.; Pirisi, F. M.; Minelli, E. V.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3681-3683
2. Hirahara, Y.; Sayato, Y. And Nakamuro, K. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **1998**, *44* (6), 451-461

THE SIX FLUX MODEL FOR THE MODELLING OF RADIANT FIELDS IN HETEROGENEOUS PHOTOREACTORS.

A. Brucato, F. Grisafi, G. Montante, L. Rizzuti, G. Vella
Department of Chemical Engineering
University of Palermo, Viale delle Scienze, Palermo

The photocatalytic degradation of organic compounds is a well-established water purification method in the area of Advanced Oxidation Technologies. Over the years photocatalytic pollutant abatement has been proven to be effective with a very wide range of chemicals.

The development of models of photochemical reactors is quite complex: as a matter of fact, to the usual difficulties encountered in the modelling of conventional chemical reactors, other complications arise from the need to contemporaneously model the radiation flow field.

In general, the radiation flow field may be affected by the reactant and product concentration fields, as in the case of homogeneous photoreactions, where the local optical properties of the medium are strongly affected by the above concentrations. In these cases a proper solution of the Radiation Transfer Equation (RTE) is required, but due to its complexity, only numerical solutions can be achieved for real cases.

In the case of heterogeneous photoreactors the absorbing medium consists of solid particles that absorb and scatter light independently of the presence of reactants that very often are transparent to the radiation of interest. This means that the radiation field is not coupled with the reactants concentration field and can therefore be computed in advance. On the other hand, the radiation field depends on the solids concentration field, which has to be either experimentally assessed or simulated by a suitable model.

In the present work a novel "Six Flux Model" (SFM) is proposed. It is based on the hypothesis that when a photon hits a particle, if a scattering event takes place it can occur only along the six principal directions, and the probability of scattering along any of the four directions of the plane normal to the incoming direction is the same.

This model takes into account the main factors affecting light distribution in the heterogeneous photoreactors and gives rise to an analytical, although approximate, solution of the RTE, giving an immediate grasp and physical understanding of the role played by the key parameters on the whole process.

In order to properly quantify the model deviations with respect to the exact solution of the RTE, in the present work, detailed information on transmittance, reflectance and local volumetric rate of energy absorption (LVREA) have been obtained by a Monte-Carlo technique.

As a matter of fact, no simplified assumptions are employed in the use of this technique, hence the results obtained can be considered as "pseudo-experimental" and can be made as close as decided to the exact solution of the RTE.

Results show that the Six Flux Model is able to match quite closely the exact solution of the RTE, while still retaining all the advantages of simplified models.

PHOTOXIDATION OF PHENOL IN PRESENCE OF TiO₂ AND GLUCOSE OXIDASE

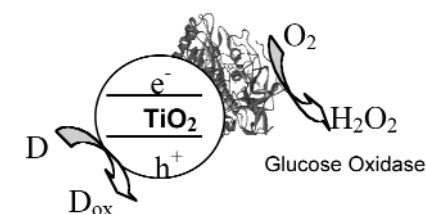
Irene Vitali^{a*}, Andrea Maldotti^a, Alessandra Molinari^a, Giovanni Maria Mura^b, Maria Luisa Ganadu^b

^a *Dipartimento di Chimica, Centro di Studio su Fotoreattività e Catalisi del C.N.R., Università degli Studi di Ferrara, Via L.Borsari 46, 44100 Ferrara, Italia*

^b *Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Italia*

Photocatalytic oxidation of organic molecules is based on redox process, which involve adsorbed species. These species can react with both the photogenerated positive holes in the valence band and the electrons promoted in the conduction band. Usually, in aqueous suspensions of TiO₂ the electron acceptor is dioxygen⁷; in particular, it is generally accepted that the role of O₂ is not just that of scavenging the photogenerated e_{cb}⁻ but its reduction products (O₂⁻, H₂O₂), in turn, can take part effectively in the oxidation of organic substrates.

Enzymatic catalysis of electron transfer from irradiated TiO₂ has been studied previously². Enzymatic catalysis of dioxygen photoreduction is theoretically possible if the protein is an oxidase able to be reduced from the TiO₂ conduction band electrons. In this framework, we used glucose oxidase (GO) from *Aspergillus Niger* (figure 1): it's a flavoprotein with a molecular weight of 150 kDa, that catalyses the following reaction: □-D-glucose + O₂ → □- gluconolactone + H₂O₂. The crystal structure of the enzyme is known and the active site is constituted by FAD molecule³. The mechanism of reaction has been extensively studied and can be divided into two steps: i) the reduction of FAD to FADH₂ whereas the glucose is oxidised to the lactone and ii) the oxidation of FADH₂ by dioxygen to give hydrogen peroxide.



With our work we demonstrated that GO is able to capture electrons from photoexcited TiO₂ instead of its natural substrate glucose; furthermore, the subsequent reduction process of O₂ and the formation of positive hole can be enzymatically accelerated. The enzyme activity has a positive effect on the oxidation rate of the employed electron donor phenol. We observe a different distribution of the oxidation products of phenol and less mineralization than that obtained with TiO₂ alone during irradiation. This suggest that the presence of GO control the selectivity in the formation of oxidation intermediates of phenol.

⁷ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. Bahnemann, Chem. Rev., 1995, 95, 69.

² P.Cuendet, M.Graetzel, K.K.Rao and D.O.Hall, Photobiochem. Photobiophys. 1984, 7, 331

³ H.J. Hecht, H.M.Kalisz, J.Hendle, R.D.Shimid and shomburg, J.Mol.Biol., 1993, 229, 153.

FOTOOSSIDAZIONE DEL FENOLO IN PRESENZA DI TiO₂ E GLUCOSIO OSSIDASI

Irene Vitali^{a*}, Andrea Maldotti^a, Alessandra Molinari^a, Giovanni Maria Mura^b, Maria Luisa Ganadu^b

^a *Dipartimento di Chimica, Centro di Studio su Fotoreattività e Catalisi del C.N.R., Università degli Studi di Ferrara, Via L.Borsari 46, 44100 Ferrara, Italia*

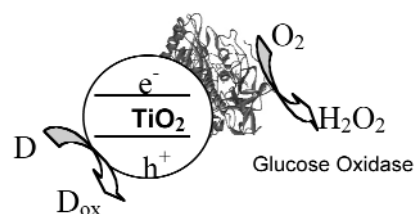
^b *Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Italia*

L'ossidazione fotocatalitica di molecole organiche si basa su processi redox che coinvolgono specie adsorbite. Queste specie possono reagire sia con le buche positive fotogenerate nella banda di valenza sia con gli elettroni promossi nella banda di conduzione. Generalmente, in sospensioni acquose di TiO₂ l'accettore di elettroni è O₂⁸; in particolare, è accettato che il ruolo dell'O₂ non sia solamente quello di donatore di e_{cb}⁻ fotogenearti, ma anche i suoi prodotti di reazione (O₂⁻, H₂O₂), prendono parte efficientemente all'ossidazione dei substarti organici.

La catalisi enzimatica del trasferimento elettronico dal TiO₂ irradiato è stata studiata precedentemente². La catalisi enzimatica della fotoriduzione dell'O₂ è in teoria possibile se la proteina è un'ossidasi in grado di essere ridotta dagli elettroni della banda di conduzione del TiO₂. In questo lavoro, noi abbiamo utilizzato la glucosio ossidasi (GO) estratta da *Aspergillus Niger* (figura 1): una proteina con peso molecolare pari a 150 kDa, che catalizza la seguente reazione:



La struttura cristallina dell'enzima è nota e il suo sito attivo è rappresentato dal FAD³. Il meccanismo della reazione è stata ampiamente studiata e può essere divisa in due steps: i) riduzione del FAD a FADH₂ e contemporanea ossidazione del glucosio a lattone e ii) ossidazione del FADH₂ da parte dell'O₂ con formazione di H₂O₂.



Con questo lavoro noi mostriamo che la GO è in grado di catturare elettroni dal TiO₂ fotoeccitato invece che del suo substrato naturale il glucosio; inoltre, il processo di riduzione dell'O₂ e la formazione di buche positive può essere accelerata enzimaticamente. L'attività dell'enzima ha un effetto positivo sulla velocità di ossidazione del donatore di elettroni utilizzato, il fenolo. Si è osservata una diversa distribuzione dei prodotti di ossidazione del fenolo e una minore mineralizzazione rispetto a quella ottenuta con TiO₂ da solo durante l'irradiazione. Questo suggerisce che la presenza della GO controlla la selettività della formazione degli intermedi di ossidazione del fenolo.

TOXICITY EVALUATION OF DRUGS IN AQUATIC SYSTEMS: PREDNISONE AND ITS PHOTOCHEMICAL DERIVATIVES

Marina DellaGreca,^a Antonio Fiorentino,^b Maria Rosaria Iesce,^a Marina Isidori,^b Angela Nardelli,^b Lucio Previtera^a and Armando Zarrelli^a

^a*Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università Federico II, Via Cynthia 4, I-80126 Napoli, Italy*

^b*Dipartimento di Scienze della Vita, II Università di Napoli, Via Vivaldi 43, I-81100 Caserta, Italy*

During the last years the impact of chemical pollution has also focused on pharmaceuticals. Most of these chemicals are continuously discharged into the environment via domestic sewage and their presence in aquatic ecosystems, even if at low concentrations, may cause heavy damages to the aquatic life.¹

Prednisone is a corticosteroid used for many conditions as allergic reactions, skin disease, breathing problems, certain cancers, blood disorders, arthritis, digestive problems and for hormone replacement and pharmacokinetic studies² in man have proved that high levels of prednisone intake are excreted in urine.

Prednisone is very slight soluble in water and its photostability in crystalline form has been reported.³ On the other hand Barton⁴ and Williams⁵ reported that prednisone was sensible to the light affording several products by UV radiations.

In the light of above data the presence of prednisone and its photochemical derivatives in surface waters, after primary and secondary treatment of domestic sewage, might be a real risk.

In this communication we report the photochemical behavior of the drug in water and an evaluation of the toxicity on some aquatic organisms of prednisone and its derivatives.

Irradiation by a solar lamp of an aqueous suspension of prednisone for 48 h affords several photoproducts which have been isolated and purified by repeated chromatographic processes and identified on the basis of their physical features.

All the chemicals have been tested to evaluate their effects on freshwater organisms from different trophic levels. Toxicity tests have been performed on the bacterium *Escherichia coli*, the alga *Selenastrum capricornutum*, the rotifer *Brachionus calyciflorus*, the cladoceran *Daphnia pulex* and the anostracan *Thamnocephalus platyurus*.

The results evidence that the photoproducts are generally more toxic than the parent drug.

1. Daughton CG, Ternes TA. 1999. *Environ Health Perspect* 107 (suppl 6):907-938.
2. Garg V, Jusko WJ. 1991. *J Chromatogr* 567:39-47.
3. Takacs M, Ekiz-Gucer N, Reisch J, Gergely-Zobin A. 1991. *Pharm Acta Helvetiae* 66:137-140.
4. Barton DHR, Taylor WC. 1957. *Proc Chem Soc* 96:147.
5. Williams JR, Moore RH, Li R, Blount JF. 1979. *J Am Chem Soc* 101:5019-5025.

VALUTAZIONE DELLA TOSSICITA' DEI FARMACI IN SISTEMI ACQUATICI: IL PREDNISONE E I SUOI DERIVATI FOTOCHIMICI

Marina DellaGreca,^a Antonio Fiorentino,^b Maria Rosaria Iesce,^a Marina Isidori,^b Angela Nardelli,^b Lucio Previtera^a e Armando Zarrelli^a

^aDipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università Federico II, Via Cynthia 4, I-80126 Napoli, Italia

^bDipartimento di Scienze della Vita, II Università di Napoli, Via Vivaldi 43, I-81100 Caserta, Italia

Negli ultimi anni è andata crescendo l'attenzione per l'inquinamento chimico dovuto ai farmaci. Molti di questi arrivano continuamente nell'ambiente attraverso gli scarichi domestici e la loro presenza negli ecosistemi acquatici, anche se in basse concentrazioni, può causare gravi danni alla flora e alla fauna.¹

Il prednisone è un corticosteroide usato nella cura di svariate patologie quali allergie, malattie della pelle, alcune forme tumorali, artriti, alterazioni ematiche, problemi digestivi ed in terapie ormonali e studi farmacocinetici² hanno dimostrato che nell'uomo alti livelli del prednisone assunto sono escreti nelle urine.

La farmacopea riporta che questo farmaco è molto poco solubile in acqua ed è stabile alla luce in forma cristallina.³ Per contro, Barton⁴ e Williams⁵ hanno dimostrato come questo composto e il suo derivato acetilato siano sensibili alla luce e si trasformino se sottoposti a radiazioni UV.

Alla luce di quanto detto risulta chiaro come la presenza di prednisone e dei suoi derivati fotochimici nelle acque superficiali, dopo il trattamento primario e secondario dei reflui domestici, possa costituire un serio rischio.

In questa comunicazione riportiamo uno studio del comportamento fotochimico del prednisone in acqua ed una valutazione della tossicità su alcuni organismi acquatici del prednisone e dei suoi derivati fotochimici.

Irradiando con una lampada solare una sospensione acquosa di prednisone, per 48 ore, si formano sette prodotti che sono stati purificati mediante tecniche cromatografiche ed identificati mediante metodi spettroscopici.

Tutti i composti sono stati poi testati per valutare i loro effetti su diversi organismi acquatici a vari livelli della catena trofica. I saggi sono stati condotti sul batterio *Escherichia coli*, sull'alga *Selenastrum capricornutum*, sul rotifero *Brachionus calyciflorus*, sul cladocero *Daphnia pulex* e sull'anostraco *Thamnocephalus platyurus*.

I risultati indicano che i prodotti fotochimici sono generalmente più tossici del prednisone.

1. Daughton CG, Ternes TA.1999. *Environ Health Perspect* 107 (suppl 6):907-938.
2. Garg V, Jusko WJ. 1991. *J Chromatogr* 567:39-47.
3. Takacs M, Ekiz-Gucer N, Reisch J, Gergely-Zobin A. 1991. *Pharm Acta Helvetiae* 66:137-140.
4. Barton DHR, Taylor WC. 1957. *Proc Chem Soc* 96:147.
5. Williams JR, Moore RH, Li R, Blount JF. 1979. *J Am Chem Soc* 101:5019-5025.

AREA 6. POSTER

DETERMINAZIONE DI MODULATORI ENDOCRINI IN ACQUE AMBIENTALI MEDIANTE HPLC-MS/MS

S. Aquili, A. Bacaloni, I. De Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino, S. Materazzi.
Dip. di Chimica, Università degli studi di Roma "La Sapienza"

Un importante risultato emerso negli ultimi anni nelle scienze ambientali riguarda il potenziale rischio per uomini ed animali derivato dalla loro esposizione a composti chimici, sia naturali che di sintesi, capaci di interferire con riproduzione e sviluppo. Tali composti sono globalmente identificati con il termine "modulatori endocrini". In questa ricerca sono state prese in considerazione quattro di queste classi di composti: alchilfenoli (bisfenolo-A, nonilfenolo), estrogeni (estrone, estradiolo, etinilestradiolo, estriolo), zeranoli (zeranolo, taleranololo, zearalenone) e fitoestrogeni (genistein, daidzein). I "modulatori endocrini" da noi selezionati sono rappresentativi di diverse attività antropogeniche e non. I composti alchilfenolici sono sia prodotti della biodegradazione di molti tensioattivi non ionici (nonilfenolo) che plasticizzanti (bisfenolo-A); gli estrogeni, provenienti dalle escrezioni sia umane che animali, sono composti endogeni (estrone, estradiolo, estriolo) e di sintesi, come il principale componente delle pillole anticoncezionali, l'etinilestradiolo; mentre i fitoestrogeni sono composti flavonoidi prodotti dalle piante, essi hanno la proprietà di legarsi ai recettori per gli estrogeni negli animali, e, sebbene presentino, di per sé, una lieve attività estrogenica, la loro importanza è da ascrivere alla diffusione ubiquitaria che li contraddistingue; gli zeranoli sono micotossine prodotte da funghi che colonizzano i cereali, essi possiedono una debole tossicità acuta, ma, soprattutto, hanno una apprezzabile attività estrogenica ed anabolizzante. È stato sviluppato un metodo analitico per la determinazione di tali composti in acque ambientali. Gli analiti sono stati isolati dai campioni acquosi mediante estrazione in fase solida (SPE); quali adsorbenti sono stati valutati un carbone grafitizzato, il Carbograph-4 ed una resina polimerica, l'OasisTM HLB. Date le esigue concentrazioni in cui si trovano questi analiti nelle acque ambientali, requisito essenziale per la loro determinazione è quello di disporre di una tecnica altamente sensibile. Per tale motivo i campioni sono stati analizzati mediante cromatografia liquida ad alta prestazione accoppiata alla spettrometria di massa tandem. Date le differenti caratteristiche chimico-strutturali degli analiti considerati è stato necessario utilizzare due diverse interfacce: l'interfaccia Heated Nebulizer APCI operante in ionizzazione positiva, per i fitoestrogeni, o in ionizzazione negativa, per gli zeranoli, e l'interfaccia Turbo Ion Spray per gli estrogeni e i fenoli. Quali ioni precursori da frammentare in CID (collision-induced dissociation) Sono stati scelti gli ioni quasi molecolari per tutti i composti eccetto zeranolo e taleranololo, per i quali si sono selezionati gli ioni disidratati [M-H-H₂O]⁻. Operando in modalità MRM (multiple reaction monitoring) e selezionando uno o, quando possibile, due o tre frammenti caratteristici per ogni singolo composto, si è ottenuta l'inequivocabile determinazione di ciascun analita.

Il metodo è poi stato applicato per il controllo delle acque influenti ed effluenti da impianti di depurazione nonché di quelle ambientali distanti, a valle degli stessi impianti. Il valore medio dei recuperi ottenuti con questo metodo si è dimostrato superiore al 85%, mentre le deviazioni standard relative sono state tra il 5% ed il 10% per tutti gli analiti, dimostrando così la buona riproducibilità del metodo.

LEMNA MINOR COME INDICATORE DI TRACCE DI XENOESTROGENI IN ACQUE AMBIENTALI.

S. Aquili¹, R. Curini¹, G. D'Ascenzo¹, I. De Leva¹, A. Faberi¹, A. Laganà¹, G. Vinci²

¹ Dip. di Chimica, Università degli studi di Roma "La Sapienza"

² Dip. Di Controllo e Gestione delle Merci e del Loro Impatto sull'Ambiente, Università degli studi di Roma "La Sapienza"

Un nuovo approccio si è delineato negli ultimi anni per ciò che concerne il monitoraggio delle sostanze organiche inquinanti presenti a livello di tracce nei sistemi ambientali: il biomonitoraggio. Questo si basa sull'utilizzazione di organismi viventi, i cosiddetti bioindicatori, capaci di accumulare all'interno dei propri organi tali sostanze. Mentre il biomonitoraggio mediante specie animali è ormai accettato dalla comunità scientifica come metodica d'indagine consolidata per la determinazione dell'inquinamento ambientale, con la realizzazione di numerosi modelli sperimentali, l'utilizzo di specie vegetali è stato finora limitato a muschi e licheni e spesso solo dal punto di vista tassonomico, con l'introduzione di indici di qualità dell'ambiente derivati dalla "sociabilità" e dalla "frequenza" dei medesimi organismi. Per la loro natura, le specie vegetali non hanno mobilità e quindi, in caso di inquinamento, non possono migrare (come invece fanno le specie animali), rispecchiando così la situazione del luogo. Poter sfruttare quindi le potenzialità delle specie vegetali acquatiche sommerse come strumenti di misura "in continuo" dell'inquinamento delle acque, in conseguenza di attività antropiche, diventa interessante in quanto, ottimizzati i tempi di esposizione di specie opportunamente trasportate da luoghi incontaminati, possono essere creati dei modelli cinetici di bioaccumulo per correlare concentrazioni di analiti assorbiti e tempi caratteristici di esposizione. Recentemente si è focalizzata l'attenzione sull'impatto ambientale degli estrogeni endogeni e sintetici, che pur essendo presenti a basse concentrazioni possono causare importanti effetti dannosi al sistema endocrino umano e animale. Lo scopo di questo lavoro è stato lo sviluppo di un nuovo metodo analitico per la determinazione dei tre più importanti estrogeni naturali (estrone, estriolo e 17- β estradiolo) prodotti dall'uomo e dagli animali e di uno sintetico, contenuto nella pillola anticoncezionale (17- α etinilestradiolo), nelle acque ambientali usando come bioindicatore la *Lemna Minor*. Questo organismo vegetale vive sulla superficie di fiumi e corsi d'acqua a basso flusso. E' stata sviluppata una procedura analitica che ha permesso l'estrazione e la determinazione degli estrogeni sotto indagine da queste specie vegetali. E' stata valutata comparativamente l'efficacia di tre tecniche distinte di estrazione dalla matrice solida: una basata sugli ultrasuoni, una sulla dispersione del campione su un supporto inerte quale la terra di diatomee (MSPD) e una mediante liquido pressurizzato (PLE) realizzata con adeguato volume di acqua in condizioni sia subcritiche che supercritiche. In tutti i casi, data l'abbondanza di sostanze organiche interferenti coestratte, è stato necessario un processo di clean-up degli estratti effettuato tramite cartucce di Carbograph-4. L'identificazione e la quantificazione degli analiti è stata eseguita con la tecnica della cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa tandem (HPLC-MS/MS) con interfaccia di ionizzazione APCI applicando una metodologia cromatografica da noi precedentemente sviluppata. Questa tecnica di rivelazione ha permesso di rivelare i composti sotto indagine in modo inequivocabile ottenendo degli elevati livelli di affidabilità e quindi dei limiti di rilevabilità dell'ordine dei ng/g.

BIOMONITORING HEAVY METALS BY AQUATIC PLANTS: A SYSTEMATIC STUDY OF COPPER UPTAKE.

S.Aquili, A.Faberi, I.De Leva, A.Laganà, S. Materazzi and G.D'Ascenzo

Dept. of Chemistry - University of Rome "La Sapienza"
p.le A.Moro, 5 - 00185 Rome - ITALY

Duckweeds (*Lemna*, *Spirodela*, *Wolffia* and *Wolffiella*) are worldwide distributed in freshwater to brackish estuaries: they grow under a variety of climatic conditions and have one of the fastest reproduction rates. Free-floating, duckweeds are a convenient plant material, often used for ecotoxicological investigations. In particular, species of *Lemna* are reported to accumulate toxic metals and therefore are being used as experimental model systems to investigate heavy metal induced responses [1- 7]. Bioavailability and bioaccumulation of various heavy metals in aquatic and wetland ecosystems is globally gaining significance: submerged, emergent and free-floating aquatic macrophytes are reported to bioconcentrate heavy metals in natural as well as wastewaters. Aquatic macrophytes take up metals from the water, producing an internal concentration several fold greater than their surroundings.

Almost all the studies in literature demonstrate the potential of aquatic plants for reducing the metal content in wastewaters, by enhancing the maximum uptake ability. However systematic studies regarding the kinetic of bioaccumulation at different metal concentrations are lacking.

Copper is an essential metal for plant metabolism, but its use for industrial applications is consistent and the possible pollution due to excessive doses must be monitored. The copper bioaccumulation by *Lemna minor* as a function of the time and of the copper concentration is reported, with the aim to propose duckweed as an environmental biosensor of the water pollution.

The results allow to set up a model of bioaccumulation which can be applied to relate the copper uptake of native transplanted duckweed with the water pollution.

References

1. W.Wang, T.Freemark, The use of plants for environmental monitoring and assessment, Ecotoxicol. Environ. Safety 30 (1995) 289-301
2. B.S.Mohan, B.B.Hosetti, Aquatic plants for toxicity assessment, Environ. Res. Sect. A 81 (1999) 259-274
3. A.M.Zayed, S.Gowthaman, N.Terry, Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants. I. Duckweed, J. Environ. Safety 27 (1998) 715-721
4. G.N.H.Rahmani, S.P.K.Sternberg, Bioremoval of lead from water using *Lemna minor*, Bioresource Technol. 70 (1999) 225-230
5. S.K.Jain, P.Vasudevan, N.K.Jha, Removal of some heavy metals from polluted water by aquatic plants - studies on duckweed and water velvet, Biol.Waste 28 (1998) 115-126
6. S.Samardakiewicz, A.Wozny, The distribution of lead in duckweed (*Lemna minor*) root tip, Plant and Soil, 226 (2000) 107-111
7. M.N.V.Prasad, P.Malec, A.Waloszek, M.Bojko, K.Strzalka, Physiological responses of *Lemna trisulca* L. (duckweed) to cadmium and copper bioaccumulation, Plant Science 161 (2002) 881-889

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF DEGRADING BACTERIA FROM CONTAMINATED SITE

Ronco I., E.Galli

Dipartimento di Genetica e Biologia dei Microrganismi, Università degli studi di Milano, via Celoria 26 - 20133 Milano, Italy

ABSTRACT: In the last few years microbiological processes have been largely utilized in bioremediation of contaminated soils; these treatments, based on the ability of microorganisms to degrade organic pollutants, have revealed themselves very useful in resolving dangerous situation. The aim of this work is the selection of degrading microorganisms from soil sample of ACNA contaminated site, bacterial identification by both conventional and molecular methods and investigation of their degrading capacity towards pollutants.

From different soil samples enrichment cultures were performed in the presence of the main contaminants of the site; we isolated two strains able to grow on naphthalene, as the only carbon and energy source. These microorganisms were identified as *Pseudomonas fluorescens* by conventional assays and by 16S rDNA sequence analysis. In order to investigate the degradative pathway of naphthalene, HPLC analysis of cultural broths and growth assays were performed. In the meantime these strains were characterized for the presence of naphthalene degradation genes.

RIASSUNTO: In questi ultimi anni si è assistito ad un notevole incremento nell'utilizzo di processi microbiologici per il biorisanamento di suoli contaminati; tali trattamenti, che si basano sulla capacità dei microrganismi presenti nel sito di degradare gli inquinanti organici, si sono rivelati efficaci e versatili nel risolvere situazioni a rischio. L'obiettivo di questo lavoro è selezionare microrganismi degradatori da campioni di suolo prelevati dal sito contaminato ACNA, identificarli attraverso l'impiego di metodi classici e molecolari e valutare la loro attività nei confronti delle principali molecole inquinanti.

A partire da diversi campioni di suolo sono state allestite colture di arricchimento fornendo come unica fonte di carbonio ed energia gli idrocarburi aromatici presenti come principali contaminanti. Dagli isolamenti abbiamo ottenuto due diversi ceppi in grado di degradare il naftalene. I test convenzionali di identificazione hanno permesso di assegnare entrambi i ceppi alla specie *Pseudomonas fluorescens*, successivamente confermati dall'analisi e sequenziamento del 16S rDNA. Sono state condotte analisi HPLC dei brodi culturali di questi ceppi e prove di crescita su intermedi del naftaline, al fine di stabilire la via degradativa di questa molecola aromatica. Contemporaneamente si sono svolti esperimenti di ibridazione del DNA totale per individuare i geni coinvolti nel catabolismo di questo idrocarburo aromatico.

L'IMPORTANZA DELLA CHIMICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE SECCHIE E UMIDE NELLO STUDIO DELLA VULNERABILITA' DEL SUOLO E DELLA VEGETAZIONE

^aMangani F., ^aMancinelli V., ^aMeliffi S.

^bMorselli L., ^bBernardi E.

^aUniversity of Urbino – Facoltà di Scienze Ambientali

Via Crocicchia – 61029 Urbino, Italy

Tel. 0722/304265 Fax 0722/304265 E-mail: film@uniurb.it

^bUniversity of Bologna – Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Viale Risorgimento 4 – 40136 Bologna, Italy

Tel. 051/2093668 Fax 051/2093645 E-mail: morselli@ms.fci.unibo.it

Il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche secche e umide è finalizzato alla determinazione del carico critico di alcuni metalli pesanti, dell'acidità totale e dell'azoto nutriente. Il concetto di carico critico ("stima quantitativa di esposizione ad uno o più inquinanti al di sotto della quale non si riscontrano significativi effetti nocivi su specifici elementi dell'ambiente"[1]) rappresenta un valido indice di vulnerabilità per gli ecosistemi sia terrestri che acquatici in relazione agli impatti antropici legati al territorio. Gli studi effettuati negli anni 2000-2001 nell'area rurale di Urbino sono stati confrontati con quelli di due siti di campionamento con diverse caratteristiche: area urbana (Bologna) e area protetta (Castelporziano). In tutti e tre i casi il campionatore utilizzato è di tipo wet&dry-DAS-MTX Italia.

I parametri determinati sono la conducibilità, il pH, l'alcalinità, le concentrazioni dei macroinquinanti (Na^+ , N.NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , N.NO_3^- , SO_4^{2-}) che sono analizzate al cromatografo ionico, e i metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) che si determinano in assorbimento atomico. I risultati ottenuti sono elaborati per calcolare i flussi di deposizione mensili e annuali dei metalli pesanti e dei macroinquinanti in esame.

Si calcolano infine le eccedenze, definite come differenza tra il carico critico presente (in funzione dei flussi attuali di deposizione) e il carico critico teorico determinato in base alle caratteristiche del sistema considerato.

Dal confronto dei dati del 2001 è risultato che i flussi di anioni e cationi a Urbino sono più alti (1.1 - 2 volte) che a Bologna, lo stesso si ha per alcuni metalli pesanti. L'area di Castelporziano rappresenta un riferimento a bassa contaminazione

Dal calcolo dei carichi critici l'area più sensibile alle deposizioni acide è risultata quella di Castelporziano (CL(A) da 200 a 1000 eqH⁺/ha/yr [2]), seguita da quelle di Urbino e di Bologna. Nei primi due siti le eccedenze sono pressoché trascurabili; a Bologna si sono avute eccedenze solo nel '96 e nel '99 sui suoli acidi.

THE IMPORTANCE OF CHEMISTRY OF WET AND DRY DEPOSITIONS IN THE STUDY OF SOIL AND VEGETATION VULNERABILITY

^aMangani F., ^aMancinelli V., ^aMeliffi S.

^bMorselli L., ^bBernardi E.

^aUniversity of Urbino – Facoltà di Scienze Ambientali

Via Crocicchia – 61029 Urbino, Italy

Tel. 0722/304265 Fax 0722/304265 E-mail: film@uniurb.it

^bUniversity of Bologna – Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Viale Risorgimento 4 – 40136 Bologna, Italy

Tel. 051/2093668 Fax 051/2093645 E-mail: morselli@ms.fci.unibo.it

The monitoring of wet and dry depositions is aimed at determination of critical loads of some heavy metals, acidity, sulphur, and nutrient nitrogen. The concept of critical load (“quantitative estimate of an exposure to one or more pollutant below which significant harmful effect on specified sensitive elements of the environment do not occur”[1]) represents an efficient index of vulnerability for both terrestrial and aquatic ecosystems according to anthropic impacts connected to the territory.

The studies carried out in 2000 – 2001 in the rural area of Urbino have been compared to two other stations with different characteristics: an urban site (Bologna) and a protected area (Castelporziano). In each one of these three sites has been used a Wet&Dry-DAS-MTXItalia sampler.

The determined parameters are conductivity, pH, alkalinity, concentration of macropollutants (Na^+ , N.NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , N.NO_3^- , SO_4^{2-}), that are determined by ionic chromatography, and of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) by atomic absorbimetry.

Results are elaborated in order to calculate monthly and annual fluxes of deposition of heavy metals and macropollutants. Finally the exceedances, which are defined as difference between present critical load (in function of actual fluxes of deposition) and theoretic critical load, according to the characteristics taken into consideration, have been calculated.

The comparison between 2001 data in the different data stations shows that cationic and anionic fluxes are higher in Urbino (1.1 – 2 times) than in Bologna, the same thing is for some heavy metals. Castelporziano area represents an example of low contamination. By calculation of critical load, Castelporziano is the most sensitive area to acid depositions (CL(A) from 200 to 1000 $\text{eqH}^+/\text{ha}/\text{yr}$ [2]) followed by Urbino and Bologna. In the first two sites, the exceedances are almost negligible; in Bologna some exceedances have been detected only in '96 and '99 on acid soils.

[1] UN/ECE, Text 71/96: *Manual on Methodologies and Criteria for Mapping Critical Level/Loads and Geographical Areas where they are exceeded*, Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, Task Force on Mapping Section II 1.2, Berlin, September 1996

[2] L. Morselli (a cura di): *Progetto di Monitoraggio Ambientale della Tenuta Presidenziale di Castelporziano - Creazione di un Sistema Informativo territoriale Ambientale Castelporziano (SITAC)*, Rapporto 1998. p. 131-140

VEHICLE EMISSIONS, URBAN AIR QUALITY AND CURRENT ITALIAN LEGISLATION : THE CASE OF MESSINA AS A “DIFFERENT” CITY? –VI

Agatino Casale, Graziella Zona

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina, Salita Sperone 31, I-98166 S.Agata di Messina, Italy

Salvatore Ipsale

Divisione inquinamento atmosferico della Provincia Regionale di Messina, via Don Orione 26, 98122 Messina, Italy

Giuseppe Trimarchi

Dipartimento di Statistica, Università di Messina, via dei Verdi, 98122 Messina, Italy

Current interest in the air pollution and health is mostly directed at long-term low-concentration exposure which leads to chronic effects. Current Italian legislation regarding air quality limit concentrations(D.P.R.203/88 and D.M.25/11/1994) is based on domestic and international experiences carried out, mainly, in urban areas with continental climate, heavy domestic heating, high industrialization and an increasing vehicle fleet. Under this point of view, Messina has different characteristics also because of its particular geographic position. Here a tentative study to compare the distribution of pollutants with respect to the different meteorological conditions is reported. Comparison has been done with the District of Padua considering days presenting the maximum concentration of the pollutants PM10 and SO_2 . Results put in evidence the logical necessity of a “new” determination of legal temporal and concentration limits such as the recent regulation of the European Community (2002/3/CE) regarding ozone in the air.

Furthermore in the running program for the preparation of an urban air map, data obtained by the five base stations in the last year regarding both traditional pollutants and benzene, toluene and PM10 have been evaluated. Additional measurements carried out by mobile station in zones, never tested before, are also reported.

Attualmente la tendenza a correlare l'inquinamento atmosferico alla salute pubblica è orientato verso esposizioni di lungo termine a bassa concentrazione. La legislazione attualmente in vigore in Italia (D.P.R.203/88 e D.M.25/11/1994) è basata su esperienze, anche internazionali, fatte generalmente in aree urbane con clima continentale, in presenza di un esteso riscaldamento domestico, di una consistente industrializzazione della zona e di una flotta di autoveicoli in costante aumento. Queste condizioni vanno bene per la zona padana ma non per la città di Messina che grazie alla sua posizione geografica presenta caratteristiche meteorologiche particolari.

Sono stati valutati i dati rilevati nelle cinque postazioni fisse e quelli ottenuti mediante un mezzo mobile, che ha operato in zone non ancora monitorate, relativi agli inquinanti tradizionali, benzene, toluene e PM10.

E' stato fatto inoltre un tentativo di comparazione con la Provincia di Padova per alcuni inquinanti considerando solo i giorni di massima concentrazione degli inquinanti SO_2 e PM10. I risultati portano alla conclusione che sia necessaria una nuova normativa che riveda i limiti sia temporali che di concentrazione per quanto riguarda tutti gli inquinanti così come è stato fatto per l'ozono nella recentissima direttiva 2002/3/CE del 12 Febbraio 2002.

SUPERCRITICAL CO₂ AS A REACTION SOLVENT

Maurizio Selva, Pietro Tundo, Alvis Perosa, Alessandro Loris

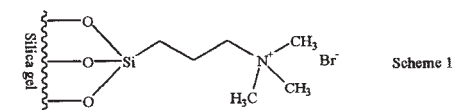
Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università Ca' Foscari

Calle Larga S. Marta, 2137, 30123 Venezia, e-mail: selva@unive.it, tundop@unive.it

Our Research Unit has recently started investigating the use of fluid (liquid and supercritical) carbon dioxide (scCO₂) as a reaction solvent. The advantages of its use are the elimination of traditional hazardous solvents, its easy recyclability, and separation from the reaction products, along with sometimes tunable physical characteristics (polarity, viscosity, density, solvating power, etc.) which make scCO₂ an attractive new solvent.

Our expertise in the field of phase-transfer reactions and of the use of organic carbonates as green alkylating agents has directed our attention to the study of two types of reactions in scCO₂: (1) S_N2 displacements in the presence of conventional and silica supported phase-transfer agents; and (2) the carbamation of primary aliphatic amines with dialkyl carbonates.

(1) The combined utilization of CO₂ and PT-catalysis is a field of research in its infancy. Our study has shown that in scCO₂, a new procedure for the nucleophilic displacements on *n*-octylmethanesulfonate by halide anions (I⁻, Br⁻), can be carried out with the use of silica-supported PT-agents (Scheme 1).



Under LL-PTC conditions, other substrates such as *n*-octyl halides (bromide and iodide) as well as benzyl chloride have been tested in similar nucleophilic substitutions with N₃⁻, SCN⁻, and AcO⁻ also with conventional onium salts. For any given substrate, the solubility in scCO₂ has been determined as a function of the pressure of the supercritical solvent. This parameter has been found to be of a paramount importance to control the reaction outcomes. On this basis, a detailed kinetic investigation has been started very recently.

(2) A convenient carbamation of primary aliphatic amines with dialkyl carbonates can be performed in supercritical carbon dioxide (Eq. 1).



In scCO₂, the carbamation reactions with DMC proceed with good yields (77-83%), towards the formation of the corresponding methyl carbamates.

The efficiency of the method lies in the use of compressed CO₂ whose pressure must be high enough (≥ 90 bar) to favor the formation of alkylammonium carbamates (eq. 1), leading to inhibition of formation of *N*-methylated by-products.

ⁱ *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Jessop, P. G.; Leitner W., Eds.; Wiley-VCH, **1999**, pp.259-413;

ⁱⁱ DeSimone, J. M.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 4047-49.

ⁱⁱⁱ Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A. *Tetrahedron Letts.* **2002** (43), 1217-1219.

^{iv} *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Jessop, P. G.; Leitner W., Eds.; Wiley-VCH, **1999**, pp.259-413;

^v DeSimone, J. M.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 4047-49.

^{vi} Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A. *Tetrahedron Letts.* **2002** (43), 1217-1219.

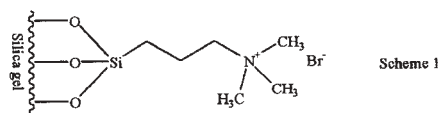
CO₂ SUPERCRITICA COME SOLVENTE DI REAZIONE

Maurizio Selva, Pietro Tundo, Alvise Perosa, Alessandro Loris
 Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università Ca' Foscari
 Calle Larga S. Marta, 2137, 30123 Venezia, e-mail: selva@unive.it, tundop@unive.it

Da qualche anno, il nostro gruppo di ricerca ha iniziato a studiare l'impiego della CO₂ densa (liquida e supercritica scCO₂) come solvente di reazione. L'eliminazione dei tradizionali solventi, ma anche la facile riciclabilità e separazione dalle miscele di reazione, così come proprietà chimico-fisiche (densità, polarità, viscosità, potere solvente) modificabili sono vantaggi ambientali ed operativi che rendono la scCO₂ un mezzo di reazione estremamente attraente per sintesi con ridotto impatto ambientale.

L'esperienza maturata dal nostro gruppo nel campo della catalisi per trasferimento di fase (PTC) e nell'impiego di carbonati organici quali agenti alchilanti eco-compatibili, ha indirizzato la nostra attenzione verso lo studio di due tipi di reazioni in scCO₂: (1) sostituzioni S_N2 in presenza di catalizzatori di trasferimento di fase convenzionali e supportati su gel di silice e (2) la carbammatazione di ammine alifatiche primarie con dialchil carbonati.

(1) L'uso combinato della CO₂ e della PTC è un campo di ricerca assolutamente nuovo. In questo settore, abbiamo messo a punto per la prima volta reazioni di sostituzione nucleofila sul *n*-ottil metansolfonato con ioni alogenuro (I⁻, Br⁻) in presenza di catalizzatori di trasferimento di fase immobilizzati su gel di silice (Schema 1).



In condizioni LL-PTC, è stata poi saggiata la reattività di altri substrati quali *n*-ottil alogenuri (bromuro ed ioduro) e benzil cloruro in simili reazioni S_N2 con N₃⁻, SCN⁻, e AcO⁻ anche in presenza di sali di onio convenzionali. Per ogni substrato è stata determinata la corrispondente solubilità in scCO₂ in funzione della pressione di solvente stesso: si è notato come questo parametro sia critico nel definire l'esito della reazione e su questa base, si è di recente iniziata una dettagliata indagine cinetica.

(2) in scCO₂, abbiamo messo a punto una conveniente procedura di carbammatazione di ammine alifatiche primarie (Eq. 1).



La reazione procede con rese del 77-83% e l'efficienza del metodo è basata sull'uso di CO₂ compressa a pressioni relativamente elevate (≥ 90 bar) per favorire la formazione di sali di alchil ammonio (Eq. 1) e contemporaneamente, inibire la formazione di sottoprodotti di *N*-metilazione.

- vii *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Jessop, P. G.; Leitner W., Eds.; Wiley-VCH, **1999**, pp.259-413;
- viii DeSimone, J. M.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 4047-49.
- ix Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A. *Tetrahedron Letts.* **2002** (43), 1217-1219.
- x *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Jessop, P. G.; Leitner W., Eds.; Wiley-VCH, **1999**, pp.259-413;
- xi DeSimone, J. M.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 4047-49.
- xii Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A. *Tetrahedron Letts.* **2002** (43), 1217-1219.

MEASUREMENTS OF THE ACID STRENGTH OF SOLID ACID CATALYSTS

N. C. Marziano, L. Ronchin, O. Tonon[#] and C. Tortato
 University of Venice, Dorsoduro 2137 30123 Venezia
[#]INTER-UNIVERSITY CONSORTIUM CHEMISTRY FOR THE ENVIROMENT (INCA)

Solid acid materials are the subject of continuous studies in the attempt to develop well- behaved materials suitable to be used as catalysts for practical applications .

An high catalytic performance related to the acid strength of acid sites is the main requirement of the acid catalysts[1] and in the present work measurements of “surface acidity” of supported acid samples (i.e HA/SiO₂, where HA= HClO₄, H₂SO₄, CF₃SO₃H) are reported . The aim is to describe the “protonating ability” of solid acid materials, by a procedure already adopted in concentrated aqueous solutions of strong acids where the concept of pH cannot be applied [2]. In these case acid-base interactions and deviations from the ideality of the acitivity coefficient terms of reagents and products are occurring.

A solid acid is capable of trasforming an absorbed basic molecule (B) into its conjugated acid form (BH⁺)and the strength of the acid sites can be measured by absorption measurements or by following ,over the acid samples of SiO₂ ,some acid-base equilibria .For instance the protonation process of B(B → BH⁺) or the back process (i.e.BH⁺ → B) by using different back-titrating agents of BH⁺.

In these studies the proton - transfer process from (H⁺A⁻) to (BH⁺A⁻) and the variations of the activity coefficient terms of the species involved have been estimated. Indeed ,”acidity” and “protonating ability” are different parameters of interest in the description of non-ideal acid systems . From a practical point of view the acid strength in solid phase or in solution can be only described by parameters related to the acid –base interactions of every acid-base pair used for the measurements [2-4].

REFERENCES

- [1] G.A.Olah, G.K.Surya Prakash, J.Sommer, *Superacids* J.Wiley ,New York, (1985); K.Tanabe,H.Hattori, T.Yamaguchi,T.Tanaka, *Acid-Base Catalysis* VCH Publisher , N.Y, (1989).
- [2] N.C.Marziano,A.Tomasin,C.Tortato ,P.Isandelli , *J.Chem.Soc.Perkin Trans.2* (1998) 2535.
- [3] N.C.Marziano,C.Tortato,L.Ronchin, C.Bianchi,*Catal. Lett.* 56 (1998) 159.
- [4] N.C.Marziano,L.Ronchin, C.Tortato, A.Zingales , Abdiqafar A.Sheikh –Osman , *J:Mol.Cat. A: Chemical* 174 (2001) 265

ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY SOLID ACID CATALYSTS

N. C. Marziano, L. Ronchin, O. Tonon[#] and C. Tortato

University of Venice, Dorsoduro 2137 30123 Venezia

[#] INTER-UNIVERSITY CONSORTIUM CHEMISTRY FOR THE ENVIROMENT (INCA)

In acid catalysed reactions the substitution of aqueous solutions of strong acids with solid systems is related to the new pressing environmental requirements for safety applications in industrial processes as: polymerizations, esterifications, isomerizations etc.

Of particular interest in this area appears to be the acid catalysed alkylation of phenols whose products, widely used in field of antioxidants, herbicides, insecticides, polymers etc. are usually obtained in the presence of AlCl₃, BF₃, TiCl₄, liquid HF [1]. According to the new trend, the production of alkylated phenols can be carried out over macroreticular cation- exchange resins (i.e. sulfonated styrene divinylbenzene copolymer or Amberlyst®-15-16), but the deactivation of the catalysts and the related phenomena of desulfonation, peaching, fouling [2-4] are the observed main problems. Indeed, the reactions are conducted at 110°C, very near to the temperature of decompositions of the catalysts. Perfluorosulfonated resins (e.g. Nafion®) as materials with high thermal stability and resistance to desulfonation allow to obtain some improvement of the results. However, the poisoning of the solid and the high cost of the catalyst restrict their practical application [2-4].

New results in the alkylation of phenols by cyclohexene as alkylating agent are here presented and obtained over modified sulfonated styrene divinylbenzene exchange resins. Samples of Amberlyst® 15 and Amberlyst® 15 modified by nitration, sulfonation and hydroxylation have been tested between 25-75°C on the attempt to vary surfaces and bulk properties of the catalysts.

The results suggest that sulfonated and nitrated samples are very efficient catalysts and, as expected, more active than the starting material. Compared to the untreated catalyst, hydroxylated Amberlyst® 15 appears to be less active. In these case, however, the balance between conversion, yield and selectivity of the products can be obtained by suitable operative conditions. Some experimental changes are also adopted in order to avoid the dimerization of cyclohexene as side- reaction.

The samples of the catalysts (Amberlyst® 15 and Amberlyst® 15 modified) have been characterized by the usual procedures (BET, IR etc.). The results related to the protonating ability of the acid sites are also reported being the main parameters to be known in acid catalysed systems.

References

- [1] R. H. Rosenwald, Alkilphenols in Kirk Ohtmer "Encyclopedia of chemical technology", Vol. 2 Wiley (1978).
- [2] V.C. Malshe, E.S. Sujatha Reactive e Functional Polymers 43 (2000) 183.
- [3] A. Sato; I. Shimizu; E. Matsuzaka, U. S. Patent US4144279 to Nippon Petrochemicals Co.
- [4] M. A. Harmer, Q. Sun Appl. Catal. A: General 221 (2001) 45.

THE AQUEOUS ENVIRONMENTAL PHOTOCHEMISTRY OF IRON OXIDES

Davide Vione, Valter Maurino, Ezio Pelizzetti, Claudio Minero

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino

www.environmentalchemistry.unito.it Tel. +39-011-6707632; e-mail: claudio.minero@unito.it

Gli ossidi ferrici sono ossidi semiconduttori in grado di assorbire la radiazione visibile ed UV e di dare origine a reazioni fotoindotte. L'assorbimento di radiazione a $\lambda = 450\text{-}550\text{ nm}$ dà luogo alla promozione di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, con conseguente possibilità di reazioni fotochimiche che coinvolgono specie adsorbite sulla superficie del semiconduttore.¹ Tra le reazioni possibili vi sono l'ossidazione di S(IV) a S(VI), reazione che svolge un ruolo molto importante nel fenomeno delle piogge acide,² e l'ossidazione del nitrito a biossido di azoto. Quest'ultima reazione può portare ad una formazione significativa di nitrofenoli dal fenolo a livello degli aerosol atmosferici.³ L'irradiazione a $\lambda < 375\text{ nm}$ eccita una banda di trasferimento di carica che coinvolge le specie $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ sulla superficie del semiconduttore, con conseguente formazione di Fe(II) e di radicali $\bullet\text{OH}$.⁴ In presenza di molecole in grado di reagire con i suddetti radicali si verifica fotodissoluzione dell'ossido e produzione netta di Fe(II). Se nel sistema vi è acqua ossigenata il Fe(II) può dar luogo alla nota reazione di Fenton, con formazione di specie reattive. Ne consegue che l'irradiazione a $\lambda < 375\text{ nm}$ degli ossidi ferrici in presenza di acqua ossigenata può portare alla ossidazione di una gran varietà di molecole.⁵ L'ossidazione del nitrito a biossido di azoto in queste condizioni conduce ad una significativa nitrificazione del fenolo.⁶

Iron oxides are semiconductor oxides that can absorb both UV and visible radiation, yielding photoinduced reactions. Radiation absorption at $\lambda = 450\text{-}550\text{ nm}$ promotes electrons from the valence band to the conduction one, which can result into photochemical reactions involving surface-adsorbed species.¹ A possible reaction is for instance the oxidation of S(IV) to S(VI), which plays an important role in the phenomenon of acid rain.² Another possibility is the oxidation of nitrite to nitrogen dioxide, which can yield nitrophenols from phenol in atmospheric aerosols.³ The irradiation at $\lambda < 375\text{ nm}$ excites a charge-transfer band involving the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ groups on the oxide surface, with photoinduced formation of Fe(II) and $\bullet\text{OH}$ radicals.⁴ In the presence of molecules being able to react with the cited radicals, oxide photodissolution and net production of Fe(II) take place. If hydrogen peroxide is present in the system, Fe(II) can induce the well-known Fenton reaction with formation of reactive species. As a consequence, the $\lambda < 375\text{ nm}$ irradiation of iron oxides in the presence of H_2O_2 can induce oxidation of a wide variety of molecules.⁵ The oxidation of nitrite to nitrogen dioxide under such conditions yields a relevant nitration of phenol.⁶

1. J. K. LELAND, J. BARD, *J. Phys. Chem.* **91**, 5076 (1987).
2. B. C. FAUST, M. R. HOFFMANN, D. W. BAHNEMANN, *J. Phys. Chem.* **93**, 6371 (1989).
3. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, E. PELIZZETTI, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 669 (2002).
4. B. C. FAUST, M. R. HOFFMANN, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 943 (1986).
5. C. SIFFERT, B. SULZBERGER, *Langmuir* **7**, 1627 (1991).
6. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, E. PELIZZETTI, submitted.

PHENOL NITRATION PROCESSES IN AQUEOUS SOLUTION

Davide Vione, Valter Maurino, Ezio Pelizzetti, Claudio Minero

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino

www.environmentalchemistry.unito.it Tel. +39-011-6707632; e-mail: claudio.minero@unito.it

La formazione di nitrofenoli a partire dal fenolo è un argomento di notevole interesse in quanto i nitrofenoli rivestono un ruolo importante in atmosfera a causa della loro attività fitotossica¹ e sono potenziali sottoprodotti indesiderati di vari trattamenti di depurazione delle acque in presenza di ioni nitrito e nitrato.^{2,3} La nitrificazione del fenolo può avvenire al buio in presenza di HNO₃ a pH < 2, ma tale processo ha scarsa rilevanza ambientale. Molto più importante è la nitrificazione ad opera di HNO₂, che porta ad una rilevante formazione di nitrofenoli già a pH 5.⁴ I processi di nitrificazione fotoindotta rivestono un ruolo molto importante nelle acque naturali e negli aerosol atmosferici.⁵ La nitrificazione fotoindotta del fenolo può avvenire per fotolisi degli ioni nitrato e degli ioni nitrito.^{2,3,5-7} In soluzioni basiche di nitrito sotto irradiazione si ha una notevole formazione di 4-nitrosifenolo ad opera di N₂O₃, seguita dall'ossidazione del 4-nitrosifenolo a 4-nitrofenolo. In tali condizioni la formazione di 4-nitrofenolo può prevalere nettamente su quella di 2-nitrofenolo.⁸ Un ulteriore processo di nitrificazione del fenolo coinvolge l'ossidazione del nitrito a biossido di azoto ad opera di sorgenti fotochimiche di radicali •OH (Fe(III), ossidi semiconduttori, nitrato).⁹

The formation of nitrophenols from phenol is a very interesting issue since nitrophenols have an important role in the atmosphere due to their phytotoxic activity.¹ Moreover, nitrophenols are potentially undesired by-products of several water decontamination processes in the presence of nitrate and nitrite.^{2,3} Phenol nitration can take place in the dark in the presence of HNO₃ at pH < 2, but this process has little environmental significance. The nitration of phenol by HNO₂ is much more relevant, as it can occur at pH 5 and below.⁴ Photoinduced nitration processes play a very important role in natural waters and atmospheric aerosols.⁵ The photonitration of phenol can take place upon photolysis of nitrate and nitrite.^{2,3,5-7} In basic nitrite solutions under irradiation a relevant formation of 4-nitrosophenol takes place due to N₂O₃, followed by the oxidation of 4-nitrosophenol to 4-nitrophenol. Under such conditions the formation of 4-nitrophenol prevails over that of 2-nitrophenol.⁸ Another phenol nitration process is initiated by the oxidation of nitrite to nitrogen dioxide in the presence of photochemical •OH sources (Fe(III), semiconductor oxides, nitrate).⁹

1. C. LEUENBERGER, J. CZUCZWA, J. TREMP, W. GIGER, *Chemosphere* **17**, 511 (1988).
2. J. DZENGEL, J. THEURICH, D. W. BAHNEMANN, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 294 (1999).
3. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, M. VINCENTI, E. PELIZZETTI, *Chemosphere* **44**, 237 (2001).
4. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, E. PELIZZETTI, *Chemosphere* **45**, 903 (2001).
5. F. MACHADO, P. BOULE, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **86**, 73 (1995).
6. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, E. PELIZZETTI, *Chemosphere* **45**, 893 (2001).
7. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, E. PELIZZETTI, *Ann. Chim. (Rome)*, in press.
8. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, E. PELIZZETTI, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, accepted.
9. D. VIONE, V. MAURINO, C. MINERO, E. PELIZZETTI, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 669 (2002).

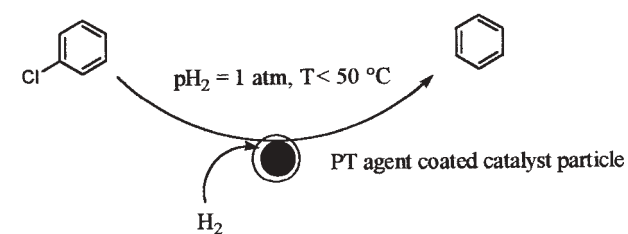
ON THE MECHANISM OF THE CATALYTIC MULTIPHASE REDUCTION IN THE PRESENCE OF SUPPORTED PHASE TRANSFER AGENTS.

Pietro Tundo, Alvise Perosa

INCA, UdR Venezia 1, Dipartimento di Scienze Ambientali

Università Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia

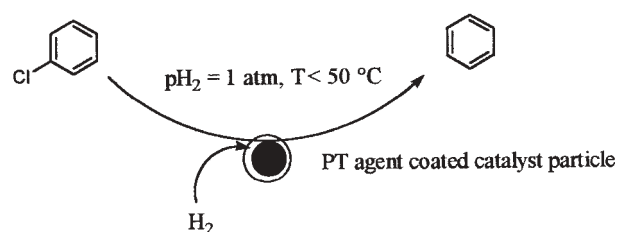
The catalytic multiphase reduction in the presence of supported phase transfer agents, is a method for the mild hydrodehalogenation (HDX) of haloaromatics, and for the selective reduction of aromatic functionalities. This method allows to carry out a number of reduction reactions under unusually mild conditions, and with interesting selectivity, provided a phase transfer agent is used. Some conclusions on the study of the proposed mechanism are here described, in particular on the effect that the supported phase transfer agent has on the catalyst, and on its interactions with other components of the reaction.



SUL MECCANISMO DELLA RIDUZIONE CATALITICA MULTIFASICA IN PRESENZA DI AGENTI DI TRASFERIMENTO DI FASE SUPPORTATI

Pietro Tundo, Alvise Perosa
INCA, UdR Venezia 1, Dipartimento di Scienze Ambientali
Università Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia

La riduzione catalitica multifasica in presenza di un agente di trasferimento di fase supportato è un metodo per l'idrodealogenazione di composti aromatici alogenati e per la riduzione selettiva di funzionalità aromatiche. Questa metodologia consente di condurre una serie di reazioni di riduzione in condizioni molto blande e con interessanti selettività, ma solo a condizione che venga impiegato l'agente di trasferimento di fase. Vengono qui descritte alcune conclusioni dello studio del meccanismo, in particolare sull'effetto dell'agente di trasferimento di fase supportato sul catalizzatore, e sulle sue interazioni con gli altri componenti della reazione.



RANEY-NICKEL CATALYZED MULTIPHASE REDUCTION REACTIONS

Pietro Tundo, Alvise Perosa, Sergei Zinovyev
INCA, UdR Venezia 1, Dipartimento di Scienze Ambientali
Università Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia

Raney-Nickel is an active catalyst for the multiphase reduction of aromatic halogens, carbonyls, and for the hydrogenolysis of benzyl ethers. The hydrodechlorination (HDC) and hydrogenation (HG) of 1,3,5-trichlorobenzene (TCB) and of *p*-chloroacetophenone with hydrogen at atmospheric pressure and at 50°C over Raney-Ni in a biphasic organic-aqueous system and in the presence of a phase-transfer agent (Aliquat 336) were studied. The effects of the type and concentration of the aqueous base, as well as the concentration of Aliquat 336 were investigated. The phase transfer agent was necessary for the reaction to proceed. The multiphase (aqueous KOH – isooctane - Aliquat® 336) hydrogenolysis of benzyl ethers using Pd/C, Pt/C and Raney-Ni as catalysts, under mild conditions ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p\text{H}_2 = 1\text{ atm}$), was also studied. Using ethanol as solvent, the Pd/C system is very efficient, while the same catalyst under multiphase conditions was almost inactive. With Pt/C, the reaction is always sluggish, and ring hydrogenation kicks in under multiphase conditions. The Raney-Ni system has an opposite behavior, while debenzilation is slow in ethanol, under multiphase conditions the reaction is quite fast. Other *O*-benzyl protected substrates undergo debenzilation with Raney-Ni as well, with some degree of chemoselectivity.

LA RIDUZIONE MULTIFASICA CATALIZZATA DA NICKEL-RANEY

Pietro Tundo, Alvis Perosa, Sergei Zinovyev
INCA, UdR Venezia 1, Dipartimento di Scienze Ambientali
Università Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia

Il Nickel-Raney è un catalizzatore attivo nella riduzione multifasica di alogeni e carbonili aromatici, e per l'idrogenolisi di eteri benzilici. Sono state investigate l'idrodeclorurazione (HDC) a l'idrogenazione (HG) del 1,3,5-triclorobenzene (TCB) e del p-cloroacetofenone con idrogeno a pressione atmosferica, a 50 °C, con Ni-Raney come catalizzatore, in un sistema bifasico acquoso-organico, e in presenza di un agente di trasferimento di fase (Aliquat 336). Lo studio ha riguardato l'effetto del tipo di base e della sua concentrazione sulla reazione, oltre che l'effetto della concentrazione di Aliquat 336. L'agente di trasferimento di fase si è rivelato indispensabile affinché la reazione avvenisse. Si è studiata anche l'idrogenolisi multifasica (KOHaq. – isoottano - Aliquat® 336) di eteri benzilici impiegando Pd/C, Pt/C e Nickel-Raney come catalizzatori, in condizioni blande ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_2 = 1\text{ atm}$). In etanolo come solvente, il Pd/C è molto attivo, mentre lo stesso catalizzatore in condizioni multifasiche è praticamente inerte. Con Pt/C la reazione è comunque lenta, e interviene idrogenazione dell'anello aromatico nelle condizioni multifasiche. Il Nickel-Raney ha un comportamento opposto: mentre la debenzilazione è lenta in etanolo, nelle condizioni multifasiche è invece piuttosto rapida. Anche altri substrati *O*-benzilati vengono deprotetti chemoselettivamente con il Nickel-Raney.

CLEAN SYNTHESIS IN WATER: THREE COMPONENT SYNTHESIS OF TETRACYANOCYCLOPROPANES

Franca Bigi, Catia Gallani, Raimondo Maggi, Giovanni Sartori

*Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università di Parma
Parco Area delle Scienze, 17A – 43100 Parma – Italy*

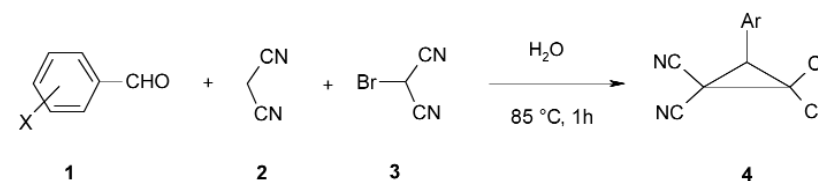
Polysubstituted cyclopropanes bearing more than three electronwithdrawing groups represent useful intermediates in organic synthesis,¹ but are normally difficult to obtain.

Tetracyanocyclopropanes are usually prepared by the Wideqvist reaction² starting from carbonyl compounds and bromomalononitrile in the presence of iodide ion. More recently reinvestigations of this reaction were published.³

Our recent results in the uncatalysed preparation of substituted olefins,⁴ in particular arylidenemalononitriles,^{4a} in water has prompted us to investigate the possibility to obtain tetracyanocyclopropanes employing an environmentally friendly process, *i.e.* carrying out the reaction in water, a cheap, non toxic and unflammable solvent, without adding any catalyst.

First we studied the reaction between 4-chlorobenzylidenemalononitrile and bromomalononitrile in order to find out the experimental conditions to obtain the corresponding tetracyanocyclopropane.

Then we accomplished the 'one-pot' reaction depicted in the following scheme:



We studied the conditions to carry out the three component reaction avoiding any catalyst (85 °C, 1h). We observed that the nature of aldehyde substituent affected the cyclopropanation step. Compounds **4** were obtained in high yields (88-93 %) when unsubstituted aldehydes or bearing electronwithdrawing groups were employed.

¹ S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 66.

² S. Wideqvist, *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.*, **20B**, **1945**, 8.

³ S. Araki, Y. Butsugan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1286; M. N. Elinson, S. K. Feducovich, T. L. Lizunova, G. I. Nikishin, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 3063.

⁴ (a) F. Bigi, M. L. Conforti, R. Maggi, A. Piccinno, G. Sartori *Green Chem.*, **2000**, 2, 101 (b) F. Bigi, S. Carloni, L. Ferrari, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5203 (c) R. Maggi, F. Bigi, S. Carloni, A. Mazzacani, G. Sartori *Green Chemistry*, **2001**, 3, 173.

SINTESI DI TETRACIANOCICLOPROPANI MEDIANTE REAZIONE A TRE COMPONENTI IN ACQUA

Franca Bigi, Catia Gallani, Raimondo Maggi, Giovanni Sartori

*Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università di Parma
Parco Area delle Scienze, 17A – 43100 Parma – Italy*

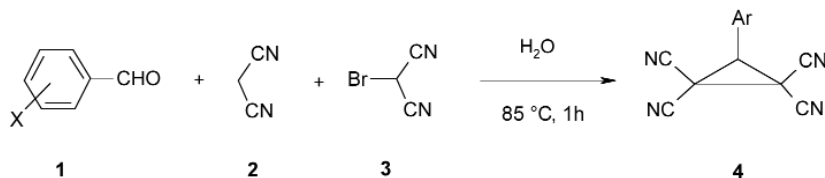
Ciclopropani polisostituiti con più gruppi elettronattrattori rappresentano utili intermedi in sintesi organica,¹ anche se non sono facili da preparare.

La via sintetica usualmente seguita per preparare tetracianociclopropani è la reazione di Wideqvist,² a partire da composti carbonilici e bromomalononitrile in presenza di ioduri. Successivamente sono state proposte variazioni di tale reazione.³

I risultati che abbiamo ottenuto nella preparazione di olefine sostituite, ed in particolare di arilidenemalononitrili, operando in acqua ed in assenza di catalizzatori,⁴ ci ha spinto ad investigare la possibilità di ottenere tetracianociclopropani mediante un processo a basso impatto ambientale, cioè operando in acqua, un solvente economico, non tossico e non infiammabile, senza l'aggiunta di catalizzatori.

Si è dapprima esaminata la reazione tra un derivato olefinico, il 4-clorobenzilidenemalononitrile, ed il bromomalononitrile individuando le condizioni per ottenere il corrispondente tetracianociclopropano.

Si è quindi realizzato il processo 'one-pot' indicato nello schema seguente:



Sono state studiate le condizioni per realizzare il processo a tre componenti senza aggiungere alcun catalizzatore (85 °C, 1 h). Si è osservato che la natura dei sostituenti sul composto carbonilico influenza la reattività del passaggio di ciclopropanazione. I composti ciclopropanici **4** sono ottenuti in rese elevate (88-93 %) per aldeidi non sostituite o con sostituenti elettronattrattori.

¹ S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 66.

² S. Wideqvist, *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.*, **20B**, **1945**, 8.

³ S. Araki, Y. Butsugan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1286; M. N. Elinson, S. K. Feducovich, T. L. Lizunova, G. I. Nikishin, *Tetrahedron*, **2000**, **56**, 3063.

⁴ (a) F. Bigi, M. L. Conforti, R. Maggi, A. Piccinno, G. Sartori *Green Chem.*, **2000**, **2**, 101 (b) F. Bigi, S. Carloni, L. Ferrari, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori *Tetrahedron Lett.* **2001**, **42**, 5203 (c) R. Maggi, F. Bigi, S. Carloni, A. Mazzacani, G. Sartori *Green Chemistry*, **2001**, **3**, 173.

MEMBRANE BIO-REACTOR (MBR) APPLICATION FOR WASTEWATER RECLAMATION AND REUSE

Cecchi Franco*, Bolzonella David*, Innocenti Laura**, Pavan Paolo**

**Department of Science and Technology, University of Verona. Strada Le Grazie, 15, I-37134 Verona, Italy*

***Department of Environmental Sciences, University of Venice, Dorsoduro, 2137, I-30123 Venice, Italy*

Abstract:

This pilot-scale experimentation was carried out by means of a membrane bioreactor for the high performance treatment of domestic and industrial wastewater originated from the urban and industrial area of the Lagoon of Venice. This study is featured in the project "Integrated System Fusina (S.I.F.)". The main aim of the Integrated System is to reclaim the treated wastewater in a form as much "fresh" as possible in order to immediately reuse it for irrigation and industrial purposes. The fate of nutrients, pathogens and, mainly, priority micro-pollutants during the treatment of a mixed (civil/industrial) wastewater by means of a membrane bioreactor was studied. The pilot plant used in the experimentation was a 1.4 m³ volume SBR equipped with a submerged ultrafiltration (0.03 µm) hollow fibre module (area: 24 m²) treating 2.4 m³ of wastewater per day.

Riassunto:

Questo studio è stato condotto per mezzo di un bioreattore a membrana per ultrafiltrazione a scala-pilota per il trattamento avanzato di acque reflue miste civili-industriali provenienti dall'area urbana ed industriale della gronda della laguna di Venezia. Lo studio si inquadra nelle attività di ricerca del progetto "Sistema Integrato Fusina (SIF)". Il principale scopo del progetto SIF consiste nel recupero e dell'acqua trattata, in forma il più possibile depurata al fine di consentirne un rapido riutilizzo per l'irrigazione o usi industriali. Nel corso dell'attività sono stati studiati il destino di nutrienti, patogeni e microinquinanti contenuti nei reflui trattati. L'attività è stata condotta in reattore pilota di tipo SBR del volume di 1.4 m³, accoppiato ad una membrana sommersa di ultrafiltrazione (0.03 µm), del tipo a fibre cave con superficie filtrante di 24 m². Il refluo trattato era pari a 2.4 m³/d.

ENVIRONMENTAL CHARACTERIZATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON POSSIBLE REMEDIATION TECHNIQUE OF METAL CONTAMINATION FROM ABANDONED MINING SITES.

Concas^{1,2}, A. Cincotti^{1,2}, G. Cao^{1,2}.

¹ *Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA), e Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale “la Chimica per l’Ambiente” (INCA), P.zza D’armi 09123 Cagliari, Italy*

² *Laboratorio di Cagliari del Consorzio Interuniversitario Nazionale “la Chimica per l’Ambiente”, c/o CRS4, VI Strada Ovest, ZI Macchiareddu, I-09010 Uta, Cagliari, Italy*

Intensive mining activity has been carried out during the last two centuries in Sardinia (Italy) and particularly in the area of Monte Narba, located in the district of Sarrabus in the South East of the island. Upon mine closure, the major sources of contamination in this area are represented by mine dumps, disposed along fluvial banks and beds of the valley. In particular the dumps contain about 300000 m^3 of backfill material or mineral and metallurgical processing waste. These materials contain environmentally hazardous concentrations of heavy metals like Pb, Zn and Cd, and are susceptible of leaching and transport by atmospheric agents.

In spite of that, the area of Monte Narba, is characterized by remarkable chances from the naturalistic point of view and therefore the considerations above represents an inhibiting factor for the reclamation and the site recovery.

To this aim, this paper takes into account a possible remediation strategy for this area. to provide all the necessary steps for the implementation of a remediation strategy in this area.

First, the site has been characterized from the pollution point of view by performing a risk analysis using a public domain software. The analysis showed that the main sanitary risks are those ones, deriving from the presence of high Pb concentrations, which then becomes the target of the proposed remediation technique.

Because of dump instability, it was impossible to suggest an in-situ technique of remediation, so that the potential validity of an ex-situ technique is tested. It is proposed to perform a non-oxidative acid leaching by means of HCl or $HCl - NaCl$ or $HCl-CaCl_2$ solutions in mixed batch reactors in order to extract the Pb from the waste materials and obtain an harmless and easy- disposable product.

In the experimental this technique is studied at the laboratory scale in order to establish the efficiency of extraction and to study its sensitivity to the processing parameters so that an optimal set of parameters could be found. The parameters investigated were: solid/liquid ratio, acid concentration, temperature and mixing energy. The results of the experimental section show that the extractive phenomenon is strongly influenced by chloride anions concentration in solution, temperature and solid/liquid ratio. Combining this three factors it is possible to reach high extractive efficiencies for Pb removal.

Finally, although the scale up of the process requires more detailed information, a potential plant flowsheet for the application of the technique to real scale is proposed.

OLIVE-MILL WASTEWATER TREATMENT BY *ARTHROBACTER* SPP STRAINS

Marabottini, R., D'Annibale, A., Ricci, M., Stazi, S.R., Giovannozzi Sermanni, G.
Dipartimento di Agrobiologia & Agrochimica Università degli Studi della Tuscia Viterbo

The olive oil extraction process generates an effluent which is commonly termed olive-mill wastewater (OMW). Huge amounts ($30 \times 10^7 \text{ m}^3$) of this effluent are annually produced in the Mediterranean area causing environmental concern. The environmental risks associated with olive-mill wastewater are mainly due to its high organic load (COD 30000-150000) and to its phenolic components. Several ecotoxicological effects have been associated to the phenolic fraction of OMW, whose concentration may widely range from 1 to 15 g l^{-1} in dependence of several factors (extraction process; olive cultivar, harvesting period). The monomeric components in OMW constitute a relevant aliquot of the phenolic fraction and include several compounds, such as substituted and unsubstituted catechols, cinnamic acid derivatives (caffeic acid, ferulic acid), tyrosol, hydroxytyrosol and hydroxy- and methoxy-substituted benzoic and phenylacetic acids. The evaluation of the ecological risks associated with the antibacterial and phytotoxic activity of OMW is an important prerequisite prior to its spreading on soil. Bacteria belonging to the genus *Arthrobacter* are ubiquitous colonizer of soil ecosystems. For this reason, the use of these species as a biomarker of pollution problems has been suggested. In addition, several reports claim the degradation efficiency of these species on aromatic substances both in pure and mixed cultures. In the present study, OMW underwent an aerobic treatment with different species of *Arthrobacter*, including *A. giacomelloi* DSMZ 3681, *A. nicotianae* DSMZ 20123 and *A. globiformis* DSMZ 20124. All the strains tested were able to grow and to partially degrade the monomeric aromatic components in OMW. Reversed phase HPLC analyses conducted on ethyl acetate extracts showed that the strains under study exhibited different specificity of attack on the monomeric aromatic components. For instance, *A. giacomelloi* efficiently degraded *ortho*-diphenols (catechol, 4-methyl catechol, hydroxytyrosol) while *A. nicotianae* was more active on polymethoxylated structures, such as syringic and synapic acids. The strains under study were unable to significantly affect the molecular weight distribution of the water-soluble polymeric fraction, as assessed by size-exclusion chromatography.

Tests based on germination/root elongation of water cress seeds (*Lepidium sativum* L.) showed an evident phytotoxic effects due to the wastewater. OMW treatment with *A. giacomelloi* resulted in a marked toxicity reduction. In contrast, *A. nicotianae*, enhanced phytotoxicity, probably due to the accumulation in OMW of aromatic degradation intermediates proving to be more toxic than parent compounds.

TRATTAMENTO DI ACQUE DI VEGETAZIONE CON CEPPI DI *ARTHROBACTER*

Marabottini, R., D'Annibale, A., Ricci, M., Stazi, S.R., Giovannozzi Sermanni, G.
Dipartimento di Agrobiologia & Agrochimica Università degli Studi della Tuscia Viterbo

Il processo di estrazione dell'olio di oliva genera un effluente comunemente denominato acque di vegetazione. Enormi volumi di questo effluente vengono prodotti annualmente nell'area del bacino del Mediterraneo destando serie preoccupazioni di natura ambientale. I rischi associati al rilascio nell'ambiente delle AV sono connessi al loro elevato carico organico (COD 30000-150000) ed alla presenza di una significativa frazione fenolica. Diversi effetti ecotossicologici sono stati attribuiti alle componenti fenoliche delle AV, la cui concentrazione può variare ampiamente tra 1 e 15 g l⁻¹ in dipendenza da vari fattori (processo di estrazione; cultivar, periodo di raccolta). Le componenti monomere nelle AV rappresentano un'aliquota rilevante della frazione fenolica e includono catecoli sostituiti, derivati di acidi cinnamici (acido caffeico, acido ferulico), tirosolo, idrossitirosolo e acidi benzoici e fenilacetici idrossi- e metossi-sostituiti. La valutazione dei rischi ecologici associati agli effetti antibatterici e fitotossici delle AV è un importante requisito prima dello spandimento su suolo agrario. Alcune specie batteriche appartenenti al genere *Arthrobacter* sono colonizzatori ubiquitari di ecosistemi edafici. Per questo motivo, ne è stato suggerito l'uso come indicatori in ecosistemi naturali di problemi di contaminazione da xenobiotici. Inoltre, la letteratura segnala l'efficienza degradativa di queste specie su un'ampia gamma di molecole aromatiche. In questo studio, le AV sono state sottoposte ad un trattamento aerobio con diverse specie di *Arthrobacter*, quali *A. giacomelloi* DSMZ 3681, *A. nicotianae* DSMZ 20123 and *A. globiformis* DSMZ 20124. Tutti i ceppi in studio mostravano una buona capacità di rimozione del carico organico e di parziale degradazione delle componenti monomeriche aromatiche delle AV. L'analisi cromatografica condotta mediante HPLC su fase inversa mostrava delle differenze significative nella specificità degradativa esibita dai ceppi batterici. Ad esempio, *A. giacomelloi* degradava efficientemente gli orto-difenoli (catecolo, 4-metil-catecolo, idrossitirosolo) mentre *A. nicotianae* era più attivo su strutture poli-metossilate. La distribuzione dei pesi molecolari della frazione aromatica solubile in acqua non veniva significativamente modificata dal trattamento con i batteri, come verificato mediante esperimenti di cromatografia ad esclusione molecolare ad alta prestazione.

Tests di germinazione/allungamento radicale condotti con *Lepidium sativum* L. mostravano un evidente effetto fitotossico delle AV. Il trattamento con *A. giacomelloi* portava ad una significativa riduzione di tossicità. Al contrario, AV trattate con *A. nicotianae*, risultavano più fitotossiche di quelle non trattate. Questo effetto potrebbe essere imputato all'accumulo di intermedi degradativi caratterizzati da una maggiore tossicità rispetto ai composti di partenza.

MODELIZATION OF THE SEMI-DRY PROCESS FOR HCL REMOVAL FROM FLUE GAS USING CALCIUM HYDROXIDE SUSPENSIONS

Giampaolo Mura and Antonio Lallai
Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari
Piazza d'Armi 09123 Cagliari, Tel.:070/675.5051, Fax: 070/675.5067
e-mail: mura@dicm.unica.it and lallai@dicm.unica.it

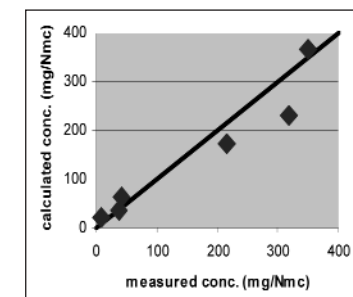
Hydrochloric acid is always present as a gaseous pollutant in the flue gas produced by Municipal Solid Wastes (MSW) combustion at a concentration between 300 and 1000 mg/Nm³. The concentration depends on the amount of chlorinated organic (such as PVC) and inorganic compounds (NaCl). Hydrochloric acid should be removed from the flue gas since it is highly dangerous towards human health and is very corrosive for several materials. The removal may be carried out by means of a direct reaction with an appropriate sorbent (dry process). The reactant can also be used as a water solution or a suspension (wet process).

The removal of HCl in a semi dry process using a water suspension of Calcium Hydroxide, is studied in this paper.

Firstly, we studied the thermodynamic equilibrium of the chemical reactions involved in this process. Then, an experimental research work was carried out to study the kinetics of the most important reaction of the process, i.e. the reaction between Calcium Hydroxide and Hydrochloric Acid. The experimental tests were carried out in a quartz reactor, using a small fixed bed of solid reagent and a mixture of Air and HCl (2000 ppm) as the gaseous reagent. The experimental results obtained were compared with a kinetic model (single grain of changing radius) showing a good agreement. Only a very small difference was registered for the conversion degree when water vapour was added to the gas mixture.

The kinetic parameters calculated from the experimental results were used in a mathematical model, simulating the semi-dry process. The process consists of two equipments in sequence: a reactor and a bag house. The slaked lime suspension is mixed with the hot flue gas in the reactor. The water of the suspension evaporates, so cooling the flue gas, so producing solid particles that react with HCl. The solid particles are then collected at the fabric filter surface,

where they can react with the acid, still present in the flue gas. The results given by the model are the temperature and the acid concentration along the reactor and in the bed of the lime produced at the filter surface. These two results cannot be compared with any similar value obtained in industrial equipment. On the contrary, the temperature and the acid concentration in the flue gas may be measured at the exit of the reactor as well of the filter bag. These values were then compared with those calculated by means of our mathematical model. Three tests were carried out in a full scale MSW incinerator (Tecnocasic, Cagliari). The measured temperature values show a very good agreement with those calculated by the model. A similar comparison for the HCl concentration is plotted in this figure. In spite of a lower agreement, also this result seems to be good.



MODELLAZIONE DEL PROCESSO DI RIMOZIONE A SEMI-SECCO DI HCL DAI FUMI MEDIANTE SOSPENSIONI DI IDROSSIDO DI CALCIO

Giampaolo Mura and Antonio Lallai

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari

Piazza d'Armi 09123 Cagliari, Tel.:070/675.5051, Fax: 070/675.5067

e-mail: mura@dicm.unica.it and lallai@dicm.unica.it

L'acido cloridrico è presente nei fumi prodotti dalla combustione dei rifiuti solidi urbani (RSU) a concentrazioni comprese fra 300 e 1000 mg/Nm³. La concentrazione dipende dalla quantità di composti organici clorurati (come il PVC) e di sali inorganici (come NaCl) presenti nei rifiuti inceneriti. Data la sua pericolosità per la salute umana ed essendo dannoso per molti materiali, l'acido cloridrico deve essere rimosso dai fumi. Si effettua la rimozione facendo reagire l'acido con un sorbente appropriato a secco oppure in soluzione.

In questo lavoro si è studiata la rimozione dell'acido cloridrico in un sistema a semi-secco che usa come sorbente l'idrossido di calcio.

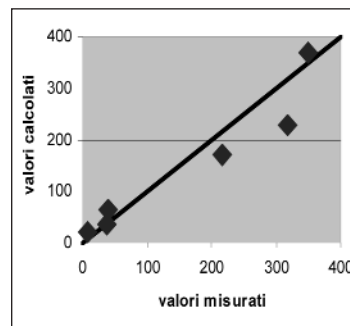
Nella prima parte del lavoro si è condotta l'analisi degli equilibri delle reazioni chimiche coinvolte nel processo.

È stata quindi condotta una ricerca sperimentale per lo studio della cinetica della reazione principale del processo di rimozione, quella cioè fra l'idrossido di calcio e l'acido cloridrico. La sperimentazione è stata condotta in un reattore di quarzo, usando un piccolo letto fisso di reagente solido e una miscela di aria e HCl (2000 ppm) come reagente gassoso. I risultati ottenuti sono in buon accordo con i valori stimati con un modello cinetico, in cui il solido è costituito da un singolo grano di dimensione variabile. Nessuna differenza sostanziale è stata ottenuta conducendo le prove con un gas reagente contenente del vapore d'acqua.

I dati cinetici calcolati dai dati sperimentali, sono stati utilizzati per la gestione di un modello matematico, che simula il comportamento di un impianto industriale del tipo a semi-secco. L'impianto è costituito essenzialmente da due apparecchiature in serie: un reattore e un filtro a maniche. Nel reattore si realizza il contatto tra i fumi caldi e la sospensione di latte di calce. Per effetto della vaporizzazione, si ottiene il raffreddamento dei fumi e la formazione di idrossido solido, che reagisce con l'acido cloridrico. Le particelle di solido si depositano quindi sul filtro a maniche e qui continuano a reagire con l'acido ancora presente nei fumi.

I risultati ottenuti con il modello sono costituiti dai due profili di temperatura e di concentrazione dell'acido lungo tutto il reattore e all'interno del letto di idrossido che si è depositato alla superficie del filtro. Nessuno di questi risultati può essere confrontato con misure realizzabili in impianto. E' però possibile fare un confronto tra i valori calcolati ed i valori misurati all'uscita dal reattore e all'uscita dal filtro a maniche.

Per effettuare questo confronto, sono state condotte tre campagne di misura su un inceneritore di RSU (Tecnocasic, Cagliari). I valori di temperatura calcolati si accordano molto bene con quelli misurati. A titolo di esempio, nella figura accanto riportiamo il confronto fra la concentrazione di HCl nei fumi misurata e quella calcolata. I risultati appaiono in buon accordo.



DEVELOPMENT OF NEW PROTOCOLS IN ENVIRONMENTAL AND FOOD CHEMISTRY ASSESSMENTS

R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, A. Procopio, G. Sindona, A. Tagarelli

Department of Chemistry, University of Calabria, Ponte P. Bucci Cubo 15/C, 87030 Arcavacata di Rende (CS) – ITALY

Food analysis is important for the evaluation of nutritional value, the quality control of fresh and processed products, and the monitoring of food additives and other toxic contaminants. Particularly, pesticide determination in food has received much attention in the last few years, because the misuse of pesticides can determine serious damages to the environment and human health.

Regarding this problems, we have recently developed a new protocol for quantitation of the components mostly responsible of the aroma of olive oil produced in different southern regions and a new method for quantitative analysis of the pesticides mostly used in agrumiculture in Calabria.

The major drawback in this field was represented by the extraction and concentration procedures and by the availability of instruments with enough sensitivity to detect trace components.

In the present approach the solid phase micro-extraction method (SPME) was adopted, since it does not require the use of solvents and can be used for the direct evaluation of analytes either in matrix or by the headspace method.

The main products present in the volatile fraction of olive oils have a C-6 composition since they derive from the so-called *lipooxygenase pathway* based on the degradation of α -linolenic and linoleic acids.

The quantitative analysis was therefore oriented towards the evaluation of the components derived from the metabolic process described above. Three different cultivars were analysed in details matching the composition of the aroma with the ripening phase of the olives.

We have also set a new method for quantification of organophosphate pesticides mostly used in agrumiculture. In this protocol the chromatographic analysis is realized with a system where the injector is connected to two columns with same length and polarity through a double hole ferrule. The two columns are respectively connected to a PFPD and MS/ion trap detectors.

The shortening time of analysis and the use of costly standards are the notable advantages of this application. The detection limits obtained with the method are very good: we have detected 50 ppb of pesticides in fruit which is below LMR values (superior to 0,2 ppm). Our approach allows to recognize organophosphorates with a single chromatographic run, since the PFPD device firstly discriminates for the presence of the organophosphorates in the complex matrixes and the EI/MS analysis allows the recognition of pesticides through libraries. Quantitative analysis was performed in the concentration range 0.2-1 ppm with both methods.

SVILUPPO DI NUOVI PROTOCOLLI DI VALUZIONE IN CHIMICA AMBIENTALE E DEGLI ALIMENTI

R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, A. Procopio, G. Sindona, A. Tagarelli
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi della Calabria, Ponte P. Bucci Cubo 15/C, 87030 Arcavacata di Rende (CS) – ITALIA

L'analisi in chimica degli alimenti è molto importante per la valutazione di parametri nutrizionali, per il controllo di qualità riguardante la freschezza e i processi di produzione ed infine per il monitoraggio di additivi o di altri contaminanti tossici. In particolare, negli ultimi anni è stata rivolta una notevole attenzione verso la determinazione dei pesticidi negli alimenti, perché l'uso non corretto dei fitofarmaci può determinare gravi danni per l'ambiente e per la salute dell'uomo.

In questo ambito, abbiamo studiato recentemente lo sviluppo di un nuovo protocollo per il dosaggio dei componenti maggiormente responsabili dell'aroma dell'olio d'oliva provenienti da diverse regioni meridionali e, sempre nell'ambito agro-alimentare, un nuovo metodo per l'analisi quantitativa dei pesticidi maggiormente utilizzati nell'agrumicoltura in Calabria.

Il problema fondamentale per la ricerca dei composti volatili dell'olio è la preventiva estrazione e concentrazione dei composti da studiare. La concentrazione molto bassa della maggiorparte di questi componenti, infatti, implica innanzitutto la necessità di ricorrere ad una tecnica di estrazione e concentrazione del campione con un limite di rivelabilità il più basso possibile e rende necessario, inoltre, l'utilizzo di strumenti adeguatamente sensibili.

La tecnica di estrazione scelta per questo lavoro è stata la microestrazione in fase solida (SPME). Questa, infatti, elimina l'utilizzo di solventi o apparati complicati per concentrare composti volatili e semi-volatili sia in matrice acquosa che in spazio di testa. Dal punto di vista quantitativo, i principali componenti della frazione volatile degli oli sono composti C-6, prodotti dal cosiddetto "cammino della lipoossigenasi" che si basa sulla rottura dell'acido α -linolenico e acido linoleico.

Sulla base di questa osservazione è stata effettuata l'analisi quantitativa su questi componenti per diverse cultivar seguendo, in particolare, la variazione della loro composizione al variare dell'epoca di raccolta delle olive.

Per il dosaggio dei pesticidi organofosforati maggiormente usati in agrumicoltura abbiamo messo a punto una metodica in cui l'analisi gascromatografica viene realizzata con un sistema che prevede l'iniettore collegato a due colonne aventi stesse lunghezze e polarità mediante una ferula a doppio foro. Le due colonne terminano rispettivamente in un rivelatore PFPD e in un rivelatore MS/ion-trap. I notevoli vantaggi che si ottengono dall'applicazione di questo sistema derivano fondamentalmente dalla riduzione dei tempi di analisi e dall'abbattimento dei costi relativi agli standard. Inoltre i limiti di rilevabilità raggiunti sono abbastanza buoni: si è riusciti a rilevare quantità di pesticidi nei frutti inferiori a 50 ppb, concentrazioni ben al di sotto valori dei LMR (superiori a 0,2 ppm). L'approccio da noi proposto permette di effettuare il riconoscimento degli organofosforati con un'unica corsa cromatografica, in quanto in una prima fase il PFPD discrimina la presenza degli organofosforati nelle matrici complesse ed in seguito l'analisi EI/MS permette il riconoscimento dei principi attivi per mezzo di banche dati. I risultati dell'analisi quantitativa ottenuti con i principi attivi da noi ricercati sono ottimi sia con i dati dello spettrometro di massa che con quelli del PFPD, almeno nell'intervallo di concentrazioni preso in considerazione.

CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROTOCOLS FOR THE DISPOSAL AND POSSIBLE UPGRADING OF PHENOLIC COMPONENTS OF OLIVE OIL MILL WASTE-WATERS

Flavio Cermola¹, Marina Della Greca¹, Maria Liliana Graziano¹, Maria Rosaria Iesce¹, Gabriele Pinto², Antonino Pollio², Lucio Previtera¹ and Fabio Temussi¹.

¹*Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università Federico II di Napoli, Via Cynthia 4, I-80126 Napoli, Italia*

²*Dipartimento di Biologia Vegetale, Università Federico II di Napoli, Via Foria 223, I-80139 Napoli, Italia*

Olive oil mill waste-waters (OMW), the liquid effluent of olive oil manufacturing process, represent a major environmental problem. These wastes have significant polluting properties, as indicated by the concentrations of maximum biological oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) (100 kg/m³ and 200 kg/m³ respectively), acidity (pH 4.8-5.0), high concentration of mineral salts, and high content of toxic aromatic compounds (i.e. phenols and polyphenols).

The OMW were filtered on different cut-off membranes to obtain six fractions which were tested for phytotoxicity *in vitro*. Assays on seed germination and seedling growth of radish (*Raphanus sativus* L. cv. Saxa) and on the alga *Ankistrodesmus braunii* C202.7a, show that low molecular weight phenols are the most active compounds. These phenolic compounds were isolated and purified from OMW by chromatographic techniques, and were identified by means of their physical features.

In order to investigate the use of unicellular algae in OMW treatment, experiments performed with cathecol (the most abundant and the most toxic compound from OMW) showed that different algae are phenol-resistant and in some cases can lower the phenolic content in the media.

On this basis, the previously selected algae were employed in OMW fractions biotreatment, and the results indicate that some algae biodegrade phenols in good yields, even greater than 90%

During the study on the biodegradation it's been observed that some algae can biotransform phenols, and good results were obtained especially with sinapic acid. This substrate was transformed in a benzotropolone derivative.

Besides OMW biotreatment, OMW phenols photochemistry was also investigated, preliminary results show that photoprocesses can degrade or transform OMW phenols.

SVILUPPO DI PROTOCOLLI CHIMICI E BIOLOGICI PER LO SMALTIMENTO E LA VALORIZZAZIONE DEI COMPONENTI FENOLICI DELLE ACQUE DI VEGETAZIONE DEI FRANTOI OLEARI

Flavio Cermola¹, Marina DellaGreca¹, Maria Liliana Graziano¹, Maria Rosaria Iesce¹, Gabriele Pinto², Antonino Pollio², Lucio Previtera¹ e Fabio Temussi¹.

¹Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica, Università Federico II di Napoli, Via Cynthia 4, I-80126 Napoli, Italia

²Dipartimento di Biologia Vegetale, Università Federico II di Napoli, Via Foria 223, I-80139 Napoli, Italia

Le acque di vegetazione (AV) provenienti dal processo di produzione dell'olio di oliva sono dei reflui il cui smaltimento rappresenta un problema non ancora risolto efficacemente. Tali reflui sono caratterizzati da un elevato carico inquinante, come indicano gli alti valori di BOD (100 kg/m³) e COD (200 kg/m³), l'acidità (pH 4.8 – 5.0), l'elevata concentrazione di sali minerali e l'elevato contenuto di sostanze organiche tra cui composti aromatici tossici (fenoli e polifenoli).

Le acque di vegetazione sono state sottoposte a filtrazioni con membrane a diverso cut-off per ottenere sei frazioni che sono state sottoposte a saggi di fitotossicità *in vitro*. I saggi sulla germinazione e lo sviluppo delle plantule di ravanella (*Raphanus sativus* L. cv. Saxa) e sulla crescita dell'alga *Ankistrodesmus braunii* C202.7a, mostrano che i composti più fitotossici sono quelli fenolici a basso peso molecolare. Tali composti sono stati isolati dalle AV mediante processi cromatografici e sono stati identificati sulla base delle loro caratteristiche spettroscopiche.

E' stata successivamente valutata la possibilità di utilizzare microalghe per il biotrattamento delle AV. Esperimenti preliminari effettuati utilizzando il catecolo, il composto più abbondante e più tossico delle AV, hanno mostrato che alcuni ceppi algali, non solo sono in grado di resistere ad elevate concentrazioni di fenolo ma anche di ridurre il contenuto di tale composto nel mezzo.

Su questa base i ceppi algali precedentemente selezionati sono stati impiegati per il biotrattamento delle frazioni fenoliche delle AV ed in alcuni casi la componente fenolica è stata abbattuta in percentuali superiori al 90%.

Durante gli studi sui processi di biodegradazione dei componenti tossici delle AV è stato osservato che in alcune colture algali si hanno dei processi di biotrasformazione ed i risultati più interessanti sono stati ottenuti con l'acido sinapico che viene trasformato in un composto benzotropilico.

Oltre ai processi di biotrattamento delle AV sono stati oggetto di indagine anche i trattamenti fotochimici, sia diretti che indiretti, dei fenoli isolati dalle AV. I risultati preliminari indicano che attraverso tali processi è possibile trasformare o degradare alcune componenti fenoliche.

SPIN-ECO: SUSTAINABILITY EVALUATED IN SIENA PROVINCE BY MEANS OF ECODYNAMIC INDICATORS

Enzo Tiezzi, Nadia Marchettini, Fabiana Mapelli

Department of Chemical and Biosystems Sciences, University of Siena

Via della Diana 2/A, 53100 Siena, Italy

The present study concerns an analysis of the Province of Siena and its Communes from the viewpoint of sustainable development, a concept that has an exact scientific meaning, though daily distorted by the media.

The aim of the research was to examine the Siena area using various recently developed sustainability indicators which measure the status of systems and evaluate alternatives for development. The ecodynamic indicators stem from methods that arose through a merging of the disciplines of thermodynamics and ecological economics. The methods are those regarding energy, natural capital, life cycle assessment, exergy, ecological footprint, carbon dioxide flux and analysis of satellite data (remote sensing).

The production sectors analysed include wine, oil, crystal and waste management. The final aim was to evaluate local resources and their management to enable more long-sighted planning based on the principles of sustainability. The results are summarised in sustainability maps, a type of "computer tomography" or "magnetic resonance" of the area revealing factors that could impede future development.

This is the first time that ecodynamic indicators have been used in an environmental study, so as to cover all aspects of sustainability. The analyses will be followed by ISO 14040 certification.

SPIN-ECO: SOSTENIBILITÀ IN PROVINCIA DI SIENA MEDIANTE INDICATORI ECODINAMICI

Enzo Tiezzi, Nadia Marchettini, Fabiana Mapelli

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche e dei Biosistemi, Università di Siena

Via della Diana, 2/A – 53100 Siena ITALIA

Questo lavoro riguarda l'analisi della Provincia di Siena e dei suoi Comuni, secondo il punto di vista dello sviluppo sostenibile, concetto che ha una valenza scientifica precisa, anche se quotidianamente distorto dai mass media.

La ricerca si è posta l'obiettivo di esaminare il territorio senese mediante vari indicatori di sostenibilità, sviluppati negli ultimi anni, che danno indicazioni sullo stato dei sistemi in esame e sono in grado di valutare alternative di sviluppo. Gli indicatori ecodinamici, che verranno usati, sono riconducibili alle seguenti metodologie, basate sull'integrazione di Ecologia Economica e Termodinamica:

- Emergenza
- Capitale Naturale
- Analisi dei cicli di vita (Life Cycle Assessment)
- Exergia
- Impronta Ecologica (Ecological Footprint)
- Flussi di anidride carbonica (CO₂)
- Analisi di dati da satellite

Sono stati analizzati alcuni settori produttivi di particolare importanza per la provincia di Siena, sia in campo agricolo che industriale. Fra questi, ad esempio, le produzioni di vino e di olio, quella del cristallo, oltre alla gestione dei rifiuti su tutto il territorio provinciale.

Lo scopo finale dello studio è una valutazione delle risorse e della loro gestione nel territorio senese, per consentire una programmazione più oculata, che si richiami ai principi di sostenibilità. Tutto questo viene sintetizzato in mappe territoriali di sostenibilità, che costituiscono una specie di "TAC" o risonanza magnetica del territorio, in grado di mostrare fattori che possono frenare lo sviluppo futuro del territorio.

E' da rimarcare il fatto che è la prima volta che in uno studio ambientale viene fatto uso di indicatori ecodinamici a così largo spettro che, nella nostra intenzione, dovrebbe coprire tutti gli aspetti della sostenibilità. Queste analisi verranno poi supportate da relativa certificazione ISO 14040.

DETERMINATION OF CARBOXYLATED METABOLITES OF AROMATIC ANIONIC AND NONIONIC SURFACTANTS IN AMBIENT WATERS BY LC-ESI-MS.

Antonio Di Corcia, Manuela Nazzari, Roberto Samperi

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza", Piazza Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy

After soaps, linear alkylbenzene sulfonates (LAS) are the most widely used surfactants. Major co-products of LAS are dialkyltetralin sulfonates (DATS) and the so-called iso-LAS. These species have usually a single methyl branch on the alkyl chain. As a total, DATS and iso-LAS can amount up to 15 % of commercial LAS. Although LAS were introduced in the mid'60, only recently the fate of LAS co-products has received some attention. Laboratory simulations of sewage treatment plants (STP) and aquatic environments have provided contrasting results on the mineralization extent of LAS co-products.

Nonylphenol polyethoxylates (NPE) is another class of widely used surfactants. Recent findings on toxicity of NPE metabolites have intensified concern over their environmental and human health effects. The first act of NPEO biodegradation occurs via ether cleavage. This process leads to formation of short-chain NPE, mainly NPE₁ and NPE₂. Biotransformation then proceeds via carboxylation of the terminal alcoholic group with production of rather persistent NPECs. Further biodegradation of the initial NPE metabolites has received very little attention. This oversight may be traced to the general belief that bacterial attack to the multi-branched nonyl side chain is greatly inhibited by steric hindrance.

This poster will present recent results on:

1. The fate of LAS co-products in five Roman activated-sludge STPs.
2. A short survey on the capability of bacteria in receiving river waters of mineralizing persistent metabolites of LAS co-products leaving STPs.
3. A laboratory biodegradation study aimed at assessing the biodegradability of the multi-branched alkyl side chain of NPEs.
4. Occurrence and abundance of NPE dicarboxylated metabolites in effluents of activated-sludge STPs.

The analytical procedure followed to analyze environmental aqueous samples was based on solid-phase extraction with a graphitized Carbon Black cartridge and LC-MS with an electrospray ion source.

ANALISI DI METABOLITI CARBOSSILATI DI TENSIOATTIVI AROMATICI ANIONICI E NON IONICI IN ACQUE AMBIENTALI PER MEZZO DI LC-ESI-MS.

Antonio Di Corcia, Manuela Nazzari, Roberto Samperi.

Dipartimento di Chimica, Università “La Sapienza”, Piazza Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy

I linear alkylbenzene solfonati (LAS) sono i più largamente usati tensioattivi sintetici. I maggiori co-prodotti dei LAS sono i dialkiltetralin solfonati (DATS) e i “so-called” iso-LAS. Queste specie hanno usualmente una singola ramificazione sulla catena alchilica. In totale, DATS e iso-LAS rappresentano il 15 % dei LAS commerciali. Sebbene introdotti nei primi anni '60, solo recentemente il fatto dei co-prodotti dei LAS ha ricevuto un poco di attenzione. Simulazioni di laboratorio di impianti di depurazione hanno fornito risultati contrastanti sull'entità di mineralizzazione dei co-prodotti dei LAS.

I nonilfenol polietossilati (NPE) è un'altra classe di tensioattivi molto usati. Recenti dati sulla tossicità di metaboliti di NPE hanno intensificato l'attenzione sugli effetti ambientali e sulla salute umana. Il primo atto del processo biodegradativo degli NPE è generalmente l'accorciamento non ossidativo della catena etossilica. Questo processo conduce alla formazione principalmente di NPE₁ and NPE₂. La biotrasformazione procede poi con la carbossilazione del gruppo alcolico terminale con produzione di NPEC, che sono prodotti abbastanza persistenti. Scarsa attenzione è stata data all'ulteriore biotrasformazione dei metaboliti degli NPE. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che il pensiero generale è che i batteri non sono capaci di smontare catene alchiliche multi-ramificate come quelle degli NPE.

Questo poster mostrerà risultati recenti su:

5. Il fatto dei co-prodotti dei LAS in 5 depuratori a fanghi attivi.
6. Una breve indagine della capacità dei batteri nelle acque ricche di mineralizzare metaboliti persistenti dei co-prodotti dei LAS.
7. Uno studio di biodegradazione di laboratorio per valutare la biodegradabilità della catena multi-ramificata degli NPE.
8. Presenza ed abbondanza dei metaboliti bicarbossilati degli NPE.

Il procedimento analitico sviluppato per analizzare campioni acquosi ambientali era basato su estrazione in fase solida con una cartuccia di Carbograp 4 ed LC-MS con una sorgente Elettrospray.

MOLECULAR CHARACTERIZATION OF THE WATER SOLUBLE ORGANIC COMPOUNDS IN FOG WATER BY ESI-MS/MS

A. Cappiello¹, E. De Simoni¹, C. Fiorucci¹, F. Mangani¹, P. Palma¹, H. Trufelli¹

S. Decesari², M.C. Facchini², S. Fuzzi²

* tel:+3907224164 fax:+3907222754 e-mail: h.trufelli@uniurb.it

¹*Istituto di Scienze Chimiche “F. Bruner”, Università di Urbino, Urbino, Italy*

²*Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, C. N. R., Bologna, Italy*

Molecular characterization of the water soluble organic compounds (WSOC) in fog water samples was achieved using a two-stage ion trap mass spectrometer equipped with electrospray ionization (ESI-MS/MS). Negative ionization conditions in the electrospray interface finalized our study to the characterization of the acidic fraction of WSOC that comprises both mono- and di-carboxylic acids and polycarboxylic acids for which a similarity was suggested with naturally occurring humic (or fulvic) acids and which are sometimes referred in literature as humic-like substances (HULIS). Molecular structure elucidation was accomplished using several model compounds and exploiting mass spectral resolution for compound separation. Single compound identification was obtained recording typical MS/MS fragmentation pathways of model substances, and comparing them with actual sample pathways in order to establish specific correspondences. Beside this spectrum matching identification process, MS/MS interpretation led to several hypothetical structures for HULIS, extending the comprehension of their chemical nature.

SPECIAZIONE DEI COMPOSTI ORGANICI IDROSOLUBILI NELL'ACQUA DI NEBBIA MEDIANTE SPETTROMETRIA DI MASSA CON IONIZZAZIONE ELECTROSPRAY

A.Cappiello¹, E. De Simoni¹, C. Fiorucci¹, F. Mangani¹, P. Palma¹, H. Trufelli¹
S. Decesari², M.C. Facchini², S. Fuzzi²

* tel:+3907224164 fax:+3907222754 e-mail: h.trufelli@uniurb.it

¹*Istituto di Scienze Chimiche "F. Bruner", Università di Urbino, Urbino, Italy*

²*Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, C. N. R., Bologna, Italy*

Sono attualmente disponibili limitate informazioni circa la natura dei composti organici idrosolubili (WSOC), presenti nell'aerosol atmosferico fine. Numerose evidenze sperimentali indicano che una cospicua frazione di questi ultimi è costituita da composti dotati di una certa affinità con le sostanze umiche terrestri e di acqua superficiale (HULIS, humic like substances). Mediante l'impiego di uno spettrometro di massa a trappola ionica con ionizzazione electrospray (ESI-MS), il nostro gruppo di ricerca ha sviluppato un nuovo approccio analitico volto alla caratterizzazione della frazione acida dei WSOC. Gli ioni quasi molecolari di alcuni composti modello sono stati sottoposti ad analisi in MS/MS. I loro percorsi di frammentazione sono stati confrontati con quelli ottenuti da campioni reali di nebbia, per rivelare eventuali affinità strutturali. Questo paragone ha permesso di ipotizzare diverse conformazioni molecolari relative alle HULIS, estendendo così la comprensione della loro natura chimica.

THAUERA AROMATICA K172 CAN UTILIZE FERULIC AND VERATRIC ACID AS A SOLE SOURCE OF CARBON IN LIQUID CULTURE AND IN ANAEROBIC CONDITION.

Michele Aresta, Immacolata Tommasi, M. Narracci, A. De Vincentis
METEA Research Center and Department of Chemistry, University of Bari, Campus Universitario,
70126 Bari, Italy.

Ferulic and veratric acid acted as an adequate sole carbon source for *Thauera aromatica* K172 in liquid culture and in anaerobic condition, with nitrate as electron acceptor. Substrates depletion was observed over up to 40 days of incubation. However, while nitrate was ultimately reduced to dinitrogen, to an increment of nitrite concentration in the liquid culture corresponded a plateau phase during the growth of bacteria. This was observed for both bacteria adapted to ferulic and veratric acid and bacteria freshly incubated on these substrates from phenol.

DEGRADAZIONE DI ACIDO FERULICO E VERATRICO DA PARTE DI THAUERA AROMATICA K172 IN CONDIZIONI ANAEROBICHE.

Michele Aresta, Immacolata Tommasi, M. Narracci, A. De Vincentis
METEA Research Center e Dipartimento di Chimica, Università di Bari, Campus Universitario,
70126 Bari.

L'acido ferulico e veratrico possono essere utilizzati come sola fonte di carbonio da *Thauera aromatica* K172 in condizioni anaerobiche con riduzione del nitrato a nitrito ed, infine, ad azoto. I substrati vengono efficacemente degradati in 40 giorni. Durante il periodo di crescita esponenziale delle colture cellulari è stata osservata una veloce riduzione di nitrato a nitrito il cui accumulo induce successivamente un plateau nella curva di crescita. Questo fenomeno è stato osservato sia per colture acclimatate ad acido ferulico e veratrico sia per colture precedentemente cresciute su fenolo.

DEGRADATION OF PHENOLIC COMPOUNDS BY THAUERA AROMATICA: BIOTECHNOLOGICAL APPLICATION AND SYNTHESIS OF BIO-MIMETIC COMPLEXES.

M. Aresta, I. Tommasi *, M. Narracci, A. Dibenedetto
METEA Research Center and Department of Chemistry, University of Bari, Italy.

Phenolic compounds are widespread pollutants either as primary constituents of the agrochemical industry wastewater (olive oil, sugar, others) or as species naturally occurring in soil from lignin degradation. It is known that these compounds inhibit most part of naturally occurring biodegradative processes. However, several micro-organisms are able to use them as a source of carbon. *Thauera aromatica* degrades phenol under strict anaerobic conditions through a non oxidative pathway in which the substrate is initially phosphorylated to phenylphosphate that undergoes an unprecedented carboxylation reaction promoted by Mn(II). This carboxylation reaction is quite interesting both for its potential synthetic application (synthesis of 4-OH-benzoic acid) and for the bio-degradative strategy (the molecular complexity of the substrate is increased and it is converted in a high water-soluble product).

We have developed a biotechnological application of the carboxylating enzyme for the selective (100%) synthesis of 4-OH benzoic acid from CO₂ and phenylphosphate.

A complete study on Mn(II) complexes bearing the phenoxide- and phenoxide-substituted ligand as model for the enzymatic active site has also been developed.

The co-ordination chemistry of phenoxide ligands like, C₆H₅O⁻, 2,6-(CH₃)₂C₆H₃O⁻, 3,5-(CH₃)₂C₆H₃O⁻, 4-(CH₃)C₆H₄O⁻, 2,6-(t-butyl)₂C₆H₃O⁻ to Mn(II) was investigated.

We report the synthesis of mixed sandwich complexes of formula [CpMn(ArO)(THF)]₂ (ArO = 2,6-(CH₃)₂C₆H₃O⁻, 2,6-(t-butyl)₂C₆H₃O⁻) quite rare examples of paramagnetic complexes bearing Cp and phenoxide ligands.

We also describe the different modes of bonding of phenoxide ligands to Mn(II), substantiated by NMR and ESR spectroscopy, and the reactivity of Mn-phenoxides with CO₂.

A rare example of direct ring-carboxylation of phenoxide ligand with CO₂ is described.

DEGRADAZIONE DI COMPOSTI FENOLICI IN THAUERA AROMATICA: SVILUPPO DI UN' APPLICAZIONE BIOTECNOLOGICA E SINTESI DI COMPLESSI BIO-MIMETICI.

M. Aresta, I. Tommasi *, M. Narracci, A. Dibenedetto

METEA Research Center e Dipartimento di Chimica, Università di Bari.

I composti fenolici sono specie inquinanti largamente diffuse in quanto costituenti primari dei prodotti di scarto dell'industria agro-alimentare (processi di produzione dell'olio d'oliva, dello zucchero, altri) o come specie naturalmente presenti nel terreno come prodotti di degradazione della lignina.

Nonostante sia noto che tali composti inibiscono la maggior parte dei processi biodegradativi, alcuni microo-organismi sono in grado di utilizzarli come fonte di carbonio. *Thauera aromatica* degrada il fenolo in condizioni strettamente anaerobiche attraverso un processo non ossidativo in cui il substrato è inizialmente fosforilato a fenilfosfato e successivamente carbossilato da parte di un enzima Mn(II) dipendente. Tale reazione di carbossilazione è alquanto interessante sia sotto il profilo sintetico sia per novità della strategia degradativa. Essa, infatti, rappresenta un raro esempio di incremento della complessità molecolare in un processo degradativo dettata dalla necessità di convertire il fenolo in un substrato più solubile in acqua.

Utilizzando l'enzima fenilfosfato carbossilasi è sviluppata un' applicazione biotecnologica che consente di ottenere selettivamente l'acido 4-OH benzoico da fenilfosfato e CO₂ con selettività del 100 %.

Sono stati, inoltre, sintetizzati e completamente caratterizzati via NMR ed ESR complessi del Mn(II) coordinanti i leganti fenossido o fenossido sostituito come il 2,6-(CH₃)₂C₆H₃O⁻, 3,5-(CH₃)₂C₆H₃O⁻, 4-(CH₃)C₆H₄O⁻ e il 2,6-(*tert*-butil)₂C₆H₃O⁻.

In particolare sono stati sintetizzati i complessi mixed-sandwich di formula [CpMn(ArO)(THF)]₂ (ArO = 2,6-(CH₃)₂C₆H₃O⁻, 2,6-(*tert*-butil)₂C₆H₃O⁻), rari esempi di complessi paramagnetici coordinanti i leganti Cp e fenossido, e ne è stata studiata la reattività verso CO₂.

Sarà discussa la reazione di carbossilazione del legante fenossido con CO₂ promossa da complessi del Mn(II).

DETECTION OF DEFECTED OLIVE OIL USING A MOS ELECTRONIC NOSE

Stefano Raccanelli, Ivano Battaglia*, Giovanni Cristofanilli*, Enrico Dalcanale*, Maria Bonadonna*.

Consorzio INCA, Marghera (VE); *Lab Service Analytica - Anzola Emilia (BO);

*Università degli Studi di Parma, Dip. di Chimica Organica ed Industriale, Parma

One of the most important issues in virgin olive oil quality is the individuation of storage and production defects, now carried out using panels of trained assessors, following a methodology coded by COI (Comitato Oleico Internazionale).

The principal defect coded COI are winery, musty, muddy, fusty, olearic fly and in particular rancid, a typical odor of old oil which have started oxidizing due to exposure to light or air. Olive oils are classified, on the ground of organoleptic evaluations in three class:

- Panel test evaluations > 6,5 "Extra virgin" olive oil;
- Panel test evaluation < 5,5 "Vergine corrente" olive oil;
- Panel test evaluation between 5,5 and 6,5 "Extra COI" olive oil. However this oil can be classified as good owing to Reg. CEE n 2527/95.

The electronic nose ability to recognize defected virgin olive oil, has been developed optimizing the following parameters, using samples that belong to the same geographic area, after panel test evaluation about type and intensity of possible defects present:

sampling procedure; sample quantity and temperature for each analysis, sampling time and modality, relative humidity of carrier gas;

choice and selection of sensors on the basis of sensibility, stability and selectivity parameters.

The method allows to discriminate extra virgin olive oil from defected oil ("vergine corrente") and to single out oils with few defects ("extra COI").

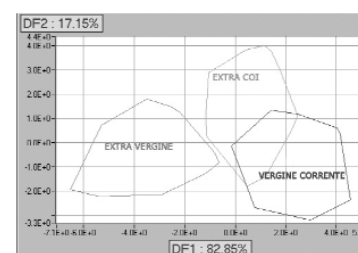


Fig. 1: DFA of quality oil determination in olive oils from Toscana; Fourier Transform with 4 coefficient, 350 measurement, 8 sensor; recognition by cross-validation: 81% (N=5)

From the DFA plot reported in fig. 1, it is possible to see how the instrument discriminates extra virgin oils from those "vergini correnti", while there is a weak superimposition between extra virgin and extra COI oils.

Each analysis was validated by a statistical method called cross-validation.

The method developed during the first year for the detection of defected olive oils was applied on unknown samples of the next season, to taste its discrimination capability.

Starting from 8 extra virgin olive oil from Toscana, taken as standards, and applying the methodology, at first we recognised two defected oils, by PCA analysis (confirmed later by organoleptic evaluations), and used them as standards for "vergine corrente" oils.

Then, with these standards, we classified 54 Toscana oils using the proper software by DFA analysis on the basis of their quality.

Comparing the results obtained with official panel test evaluations, the method allowed to discriminate extra virgin olive oils from defected oils and to single out oils with few defects. The instrument in fact recognised correctly over 90% of the samples analysed.

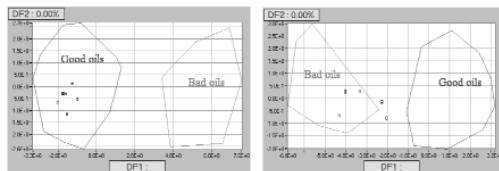


Fig. 2: Example of recognition of two unknown samples EO (Good 100%) and GM (Bad 100%).

Besides the instrument was able to classify three out of four “extra COI” oils as borderline oils between good and bad. The method developed during this two years is able to give a qualitative judgement in line with panel test evaluations, discriminating extra virgin oils from “verGINE corrente” oils.

Then it was tackled the problem of the geographical discrimination, very important for the olive oil producers, protected by authenticity assessment DOP (protected origin denomination).

The method applied allowed to discriminate extra virgin olive oils coming from three different Italian countries; Toscana, Puglia and Sicilia.

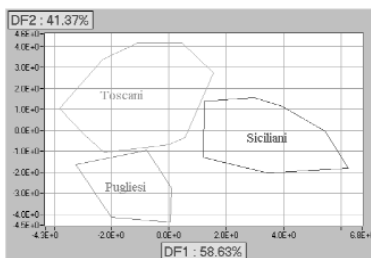


Fig. 3: DFA of geographical discrimination between extra virgin olive oils (9 from Toscana, 3 from Puglia and Sicilia); 2 features, 200 measurements, 10 sensors

The actual limit of the present analysis lays in the reduced number of samples available for a comprehensive evaluation.

Since the presence of defects is predominant respects the geographical origin it is pivotal to assess the defectivity before geographical origin.

We tried also to discriminate singular defect. In each ordinary virgin olive oil more defects can be present simultaneously with different intensity. Each defect is characterized by many compounds, more or less volatile and lipophilic, so they give different responses to the instrument.

We focused our attention on rancid defect, one of the most important because it depends from oil storage and not from olive quality. Moreover it increases with time, jeopardizing the quality of stored oil.

We compared the sensibility of e-nose and assessors to singular defect, using defected oils coded by COI in a wide range of concentration (from 1, the more defected to 12, the less one). COI uses this oils to train and to test its assessors towards singular defects. Trained panel tests are able to detect rancid until level 10, with some difficulties at lower concentrations, while electronic nose with a suitable class of sensors, was able to discriminate all rancid defects concentrations.

The instrument therefore behaves similarly to panel test evaluators towards rancid.

Then we analysed commercial extra virgin olive oils, formed also by blending oils from different countries, and commercial oil with rancid defect, after panel test evaluation. The method developed allowed to discriminate extra virgin oils and defected oils with rancid defect as dominant one.

Finito di stampare nel mese di Giugno 2002
presso: Poligrafica Venezia

